Ueber die

quantitative Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat

nebst einem Anhang:

Ueber die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Rudolf Reidenbach

aus Rehborn (Pfalz).

Referent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1909.

Kusel (Pfalz).

Buchdruckerei Karl Müller

1910.

Ueber die

quantitative Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat

nebst einem Anhang:

Ueber die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Rudolf Reidenbach

aus Rehborn (Pfalz).

Referent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1909.

Kusel (Pfalz).
Buchdruckerei Karl Müller
1910.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann sage ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank für das wohlwollende Interesse, das er mir während der Ausführung der Arbeit stets entgegenbrachte; ebenso Herrn Dr. Karl Daniel, Assistent am genannten Laboratorium, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Vorbereitender Teil 14

1. Kontrollmaterial
Ausgangsmaterial, Reinigung 14
Herstellung einer 1 f. Norm. Magnesium-Chloridlösung 16
2. Fällungsreagentien und Zuschläge 17

Experimenteller Teil 19

I. Versuche über den Einfluß der Fällungsreagentien ($Na_2HPO_4 . 12H_2O$ und NH_3) . . . 19

1. Steigerung der Ammoniakmenge bei tropfenweisem Zusatz 19
2. Steigerung des Natriumphosphatzusatzes . . . 21
3. Fällungen auf einen Guß unter Steigerung des Ammoniakzusatzes 24
4. Versuche zur Beseitigung der Nachfällungen im Waschwasser 27

II. Prüfung der Neubauer'schen Thesen auf ihre Gültigkeit 30

1. Zweite Neubauer'sche These 31
2. Dritte Neubauer'sche These 41
3. Kritik der Neubauer'schen Ausführungen . . . 48

III. Abscheidung des Magnesiums unter Anwendung von Phosphorsalz 53

IV. Fällungen bei höherer Temperatur 59

V. Theoretische Erörterungen 61

VI. Fällungen bei Gegenwart von Alkalisalzen . . 69

1. Fällung des Magnesiums bei Gegenwart von Kaliumsalzen 69
2. Fällung des Magnesiums bei Gegenwart von Natriumsalzen 72
3. Versuche zur Beseitigung des nachteiligen Einflusses der Alkalisalze 77

Seite

VII. Fällungen bei Gegenwart von Ammoniumoxalat 88
a. Orientierende Versuche 89
b. Quantitative Bestimmung des Magnesiums bei Gegenwart von Ammoniumoxalat 91
VIII. Folgerungen für die analytische Praxis 93
Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse 98

Anhang.

Ueber die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat 101
1. Quantitative Bestimmung im Borchers-Ofen . . 102
2. Versuche unter Anwendung des Bunsenbrenners . 108

Ueber die quantitative Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat

nebst einem Anhang:

Ueber die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat.

Zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat sind bis jetzt folgende Methoden vorgeschlagen worden:

1. Die älteste, bereits in dem Lehrbuch von Berzelius[1]) beschriebene Methode, die von Rose und Fresenius übernommen und auch heute noch vielfach in Anwendung ist, besteht in der Ausfällung des Magnesiums aus ammoniakalischer Lösung durch Zusetzen von Dinatriumphosphat.

2. W. Gibbs[2]) setzt der neutralen, nicht zu konzentrierten, ammoniumsalzhaltigen Magnesiumsalzlösung in der Siedehitze eine 1 f. Norm. Natriumammoniumphosphatlösung ($NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$) zu, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Es fällt jetzt schon 90% des vorhandenen Magnesiums als amorphes Dimagnesiumphosphat aus. Setzt man nun der heißen[3]) Lösung unter beständigem Umrühren circa 1/3 des vorhandenen Flüssigkeitsvolumens 10%iges (= 6,5 f. Norm.) Ammoniak hinzu, so geht der amorphe Niederschlag sofort in das krystallinische Magnesiumammoniumphosphat über. Auch die in Lösung gebliebenen 10 Prozent des Dimagnesiumsalzes gehen in die krystallinische Verbindung über und fallen vollständig aus. Nach zwei- bis

[1]) Berzelius. Lehrbuch der Chemie **2.**, I., 650—652, 1826. (Wöhler'sche Uebersetzung).

[2]) Am. Journ. Sc. [Sill.] [3] 5., S. 114.

[3]) Treadwell: Quantitative Analyse II., 58, (1907).

dreistündigem Stehen gießt man die überstehende, klare Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht den Niederschlag dreimal durch Dekantieren mit $2^1/_2$%igem Ammoniak, bringt ihn schließlich auf das Filter und wäscht mit $2^1/_2$%igem Ammoniak vollständig aus. Man glüht dann zunächst vor dem Bunsenbrenner, schließlich vor dem Gebläse, bis die Masse schneeweiß wird und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator.

3. Treadwell[1]) gibt auf Grund der Arbeiten von Schmitz und Jörgensen[2]) zur sauren, ammonsalzhaltigen Magnesiumsalzlösung einen Ueberschuß von Natrium- oder Ammoniumphosphat, erhitzt die Lösung zum Sieden und setzt zu der heißen Lösung sofort $^1/_3$ des vorhandenen Volumens 10%iges Ammoniak hinzu, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, wäscht mit $2^1/_2$%igem Ammoniak, trocknet und glüht im elektrischen Ofen, bis der Niederschlag weiß ist.

4. Im Gegensatz zu den beiden zuletzt genannten Methoden, bei denen also die Fällung immer in der Siedehitze ausgeführt wurde, arbeitet Neubauer[3]) in der Kälte: Er empfiehlt, die schwach saure Magnesiumsalzlösung mit Natriumphosphat im Ueberschuß zu versetzen, hierauf unter Umrühren $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens 10%iges Ammoniak zuzufügen, nach 4—5stündigem Stehen zu filtrieren, mit $2^1/_2$%igem Ammoniak einigemale zu waschen, dann den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure zu lösen und nach Zusatz von einigen Tropfen Natriumphosphatlösung das Magnesiumammoniumphosphat ein zweites Mal zu fällen.

5. Wie Neubauer, fällen auch Gooch und Austin[4]) das Magnesium doppelt, verwenden aber zur Abscheidung desselben nicht Natriumphosphat, sondern Phosphorsalz. Hat sich bei der ersten Fällung, die mit einem kleinen Ammoniak- und mit einem beträchtlichen Phosphorsalzüberschuß ausgeführt wird, der Niederschlag

---

[1]) Treadwell: Quantitative Analyse II. Teil, 4. Auflage S. 57, (1907).

[2]) F. G. Jörgensen. Zeitschr. f. analyt. Ch. **45.**, S. 278 und 512, (1906).

[3]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 439.

[4]) Zeitschr. für anorg. Ch. **20.** S. 134 (1899).

abgesetzt, so dekantieren sie sofort die über demselben stehende Flüssigkeit durch dasselbe Filter, welches später zum Sammeln des Niederschlags dient, lösen das gefällte Phosphat in möglichst wenig Salzsäure und fällen wiederum das Magnesium nach dem entsprechenden Verdünnen mit Wasser durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak.

6. Nach Järvinen[1]) wird zur Abscheidung des Magnesiums die wenig Ammonsalze enthaltende Lösung zunächst mit ein Paar Tropfen Lackmoid versetzt und genau neutralisiert. Dann tröpfelt man langsam eine genügende Menge Diammoniumphosphatlösung zu, welcher noch etwas Ammoniak zugesetzt ist. Nachdem sich der größte Teil des Niederschlags grobkrystallinisch abgesetzt hat, fügt man tropfenweise 1%iges Ammoniak hinzu, bis die Lösung darnach riecht, dann erst 1/3 des Volumens 10%iges Ammoniak. Nach zweistündigem Stehen wird filtriert.

7. Die neueste Methode zur Abscheidung des Magnesiums stammt von Raffa[2]) und unterscheidet sich von allen bisher bekannten dadurch, daß man nach dieser die Magnesiumlösung in die Phosphatlösung fließen läßt. Außerdem verwendet Raffa eine synthetisch hergestellte Lösung von Ammoniumdinatriumphosphat, gewonnen durch Mischen proportionaler Mengen von Ammoniak und Natriumphosphat.

Neubauer, ebenso Gooch und Austin[3]) haben gezeigt, daß der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat je nach den Fällungsbedingungen verunreinigt ist teils mit Monomagnesiumammoniumphosphat $[Mg(NH_4)_4(PO_4)_2]$, teils mit Trimagnesiumphosphat $[Mg_3(PO_4)_2]$. Im ersten Falle wird man zu hohe, im zweiten zu niedere Resultate erhalten; denn beim Glühen geht das Monomagnesiumphosphat in Metaphosphat über: $2Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = 2Mg(PO_3)_2 + 8NH_3 + 4H_2O$,

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. **44.,** S 337, (1905).
[2]) Gazz. Chim. Ital. **38.,** S. 555—556, (1908).
[3]) Zeitschr. f. anorg- Ch. **20.**, S. 129, (1899). Siehe auch Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 436.

von dem nach Järvinen[1]) und Nerl[2]) nur ein verschwindend kleiner Teil durch anhaltendes Glühen vor dem Gebläse das überschüssige Phosphorpentoxyd abgibt: $2Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5$, während jedoch die Hauptmasse unverändert bleibt.

Das phosphorsäureärmere Trimagnesiumphosphat erleidet beim Glühen keine weitere Veränderung. So erklären sich die großen Gewichtsdifferenzen bei den Magnesiabestimmungen.

Es gilt nun vor allem festzustellen, durch welche Ursachen die Bildung von Mono- oder Trimagnesiumphosphat hauptsächlich hervorgerufen wird.

Als solche werden in erster Linie die Ammonsalze genannt, die bei der Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat zugegen sind. Jedoch gerade nach dieser Richtung hin gehen die Ansichten der einzelnen Forscher etwas auseinander.

Bekanntlich gelangte Neubauer[3]) auf Grund seiner Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat zu der Aufstellung dreier Thesen, deren Giltigkeit er dann später, wenigstens soweit es nach den veränderten Bedingungen angängig war, auf die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat ausdehnte. Allein die Ergebnisse einer späteren bereits oben erwähnten Bearbeitung desselben Stoffes durch Gooch und Austin deckten sich in mehrfacher Beziehung nicht mit den Neubauer'schen Leitsätzen, sodaß eine kritische Prüfung der einzelnen Verhältnisse auf Grund neu herbeizuschaffenden Analysenmaterials sich als notwendig erwies.

Derjenige Teil dieser Untersuchungen, der dazu bestimmt war, über den Einfluß des Chlorammoniums, des freien Ammoniaks, sowie eines Ueberschusses der Fällungsreagentien bei der Abscheidung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat Aufklärung zu schaffen, wurde bereits von Nerl[4]) im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. **44**., S. 337, (1905).
[2]) Inauguraldissertation in Vorbereitung.
[3]) Zeitschrift f. angew. Ch. 1896, S. 435.
[4]) Inauguraldissertation in Vorbereitung.

Die von mir in Angriff genommenen Untersuchungen bezweckten hauptsächlich, durch geeignete Modifikationen den schädlichen Einfluß der Ammonsalze bei der Fällung des Magnesiums zu beseitigen, ferner Neubauers zweite und dritte These[1]) auf ihre Giltigkeit zu prüfen und schließlich das bereits schon oben erwähnte Berzelius'sche Verfahren, sowie die Methoden von Gooch, Austin, Järvinen einer sorgfältigen Kontrolle zu unterziehen.

Ehe ich mich jedoch der Lösung genannter Fragen zuwandte, suchte ich noch, gewissermaßen als Vorarbeit, den Einfluß verschiedener Mengen der anzuwendenden Fällungsreagentien auf das Analysenresultat festzustellen; denn auf Grund einzelner Beobachtungen glaubte ich annehmen zu dürfen, daß diese Beziehungen, deren Kenntnis für mich bei der Lösung der unternommenen Aufgabe von der größten Wichtigkeit war, noch nicht mit genügender Sicherheit aufgeklärt seien.

Mit Rücksicht auf das praktische Bedürfnis, Magnesium neben Kalium, Natrium und Calcium quantitativ zu bestimmen, wurden endlich umfangreiche Versuche über den Einfluß von fixen Alkalien, sowie des oxalsauren Ammoniums auf die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat ausgeführt.

---

[1]) Die erste der Neubauer'schen Thesen, angewandt auf die Magnesiabestimmung, wurde bereits von Nerl (Siehe S. 12) auf ihre Giltigkeit geprüft und als richtig befunden.

I. Vorbereitender Teil.

1. Kontrollmaterial.

Für folgende Untersuchungen kam eine reine, annähernd Norm. Magnesiumchloridlösung zur Verwendung. Als

Ausgangsmaterial[1])

benutzte ich ein erdalkalifreies Magnesiumchlorid („garantiert rein"), das ich von C. Kahlbaum in Berlin bezog. Dasselbe war vollständig frei von Eisen und Erdalkalien. Zur Prüfung auf Calcium wurden sogar 50 g Substanz verwendet. Auch nach mehrtägigem Stehen zeigte sich mit Ammoniumoxalat keine Fällung. Dagegen enthielt auch dieses Präparat geringe Spuren von Alkali. Da solche erfahrungsgemäß durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden können, so mußte ein anderer Weg behufs

Reinigung[2])

des Ausgangsmaterials eingeschlagen werden. Ich wählte dazu die Ueberführung des Chlorids in Oxalat, das ich dann durch Calcinieren in Oxyd überführte, aus dem durch mehrmaliges Kochen mit Wasser die Alkalien entfernt wurden.

Je 100 g erdalkalifreies Magnesiumchlorid wurden mit derselben Gewichtsmenge rückstandsfreier Oxal-

[1]) Ein von E. Merk in Darmstadt hergestelltes Präparat von Magnesiumoxyd („garantiert rein") entsprach den Anforderungen nicht vollständig, da es geringe Spuren von Eisen und Kieselsäure enthielt.

[2]) Gewonnen durch Umkrystallisieren eines reinen Handelsproduktes aus konz. Salzsäure" nach Winkler: „Praktische Uebungen in der Maßanalyse" II. Aufl. S. 61.

säure versetzt und in einer großen Platinschale mit untergelegter Asbestplatte zur Trockene eingedampft. Ein vorheriger Wasserzusatz war nicht nötig, da beide Salze schon bei gelindem Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmolzen unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung. Um beim Eindampfen das lästige Spritzen zu verhüten, war ein fortgesetztes Rühren unbedingt erforderlich. Die überschüssige Oxalsäure wurde dann durch starkes Erhitzen entfernt, wobei stets eine geringe Kohlenabscheidung eintrat. Das so gewonnene Gemenge von Magnesiumoxalat, -carbonat und -oxyd glühte ich dann portionsweise in zwei kleinen Platinschalen über einem Spiritusgebläse[1]) in einem säurefreien Raume.

Zur Entfernung der Alkalien wurde nun der Glührückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, filtriert und getrocknet. Auf diese Weise konnte ein vollständig alkalifreies Präparat erhalten werden. Nach sorgfältigem Mischen der einzelnen bei der Reinigung gewonnenen Portionen, ergab die qualitative Untersuchung, daß mein Präparat vollständig frei von Oxalsäure war, doch zeigte es eine geringe Chlorreaktion, die auch nicht durch Anwendung eines größeren Oxalsäureüberschusses beseitigt werden konnte. Nach fünfmaligem Auswaschen und Dekantieren war im Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen. Daraus ging also hervor, daß sich vermutlich bei der Umwandlung von Magnesiumchlorid in Magnesiumoxalat in geringer Menge ein basisches Salz gebildet hatte.

Dieser minimale Chlorgehalt war indeß für meinen Zweck bedeutungslos, da ja das Präparat, behufs Ueberführung in Magnesiumchlorid, doch wieder in Salzsäure gelöst werden mußte. Die Gegenwart von Chlor war daher nicht als eine Verunreinigung des Präparates zu betrachten.

Da man annehmen mußte, daß der Glührückstand noch geringe Mengen von unzersetztem Magnesium-

---

[1]) Um eine Verunreinigung durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases zu verhindern.

corbonat und Spuren von mechanisch anhaftendem Wasser enthalten könne, so mußte ich behufs

Herstellung einer 1 f. Norm. Magnesiumchloridlösung

zunächst den Magnesiumoxydgehalt meines Präparats feststellen. Dies geschah durch Glühen von drei Portionen vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Drei Versuche ergaben einen Glühverlust von rund 30%.

Da ich beabsichtigte, 3 l einer 1 f. Norm. Magnesiumchloridlösung herzustellen, wog ich unter Berücksichtigung obiger Glühverluste 86 g[1]) meines Präparats ab. Diese Gewichtsmenge wurde nun mit Wasser aufgeschlämmt und allmählich mit der berechneten Menge einer 5 f. Norm. Salzsäure (= 600 ccm) versetzt. Die Reaktion verlief anfangs sehr stürmisch, sodaß die Flüssigkeit nahezu zum Sieden kam. Am Schlusse blieb ein kleiner Rest von Magnesiumoxyd ungelöst, der abfiltriert wurde. Die Lösung reagierte schwach alkalisch. Sie wurde dann durch Zusatz einiger Tropfen 5 f. Norm. Salzsäure schwach angesäuert.

Zur genauen Einstellung meiner Magnesiumchloridlösung wählte ich die Ueberführung des Chlorids in Sulfat[2]) und Wägung des letzteren.

Eine vorläufige Gehaltsbestimmung ergab für 10 ccm $MgCl_2 = 0{,}5942$ g $MgSO_4$.

Da die Lösung dem Normalgehalt ziemlich nahe kam, verzichtete ich auf die vorzunehmende Konzentration derselben. Ich bestimmte daher sofort das spez. Gewicht meiner Lösung, durch dessen Ermittelung ich in den Stand gesetzt wurde, die Messung des Volumens durch Wägung zu ersetzen. Auf Grund mehrerer Pyknometerbestimmungen betrug dasselbe bei $15^0 = 1{,}0363$. Behufs endgültiger Einstellung meiner Magnesiumchloridlösung führte ich unter Berücksichtigung der im Anhang

---

[1]) Eine einfach Norm. Magnesiumchloridlösung enthält pro l = 47,635 g $MgCl_2$ = 20,18 g MgO bei einem Atomgewicht des Mg von 24,36.

[2]) Ueber die bei dieser Methode innezuhaltenden Bedingungen stellte ich eine umfangreiche Versuchsreihe an, über deren Ergebnis am Schluss dieser Arbeit in Form eines Anhangs referiert ist.

dieser Arbeit niedergelegten Resultate zwei Bestimmungen aus, die folgende Werte ergaben:

1. 10,5246 g $MgCl_2$ = 10,156 ccm ergaben
   0,6023 g $MgSO_4$ = 0,5931 g $MgSO_4$ auf
   10 ccm $MgCl_2$-Lösung berechnet.
2. 10,4961 g $MgCl_2$ = 10,128 ccm ergaben
   0,6011 g $MgSO_4$ = 0,5935 g $MgSO_4$ auf
   10 ccm $MgCl_2$-Lösung berechnet.

Als Mittelwert zwischen beiden Versuchen kann man daher 0,5933 g $MgSO_4$ annehmen.

10 ccm einer 1 f. Norm. Magnesiumchloridlösung müssen aber 0,6021 g $MgSO_4$ ergeben. Der Index meiner Chloridlösung betrug daher 0,9854.

Da im Laufe dieser Arbeit die Resultate in Form von Magnesiumpyrophosphat gewonnen wurden, so entsprach nach der Proportion:

$$2MgSO_4 : Mg_2P_2O_7 = 0{,}5933 : X$$

dem Gewicht von 0,5933 g $MgSO_4$ ein Wert von 0,5485 g $Mg_2P_2O_7$ gegen

0,5567 g,

entsprechend dem Gehalt von 10 ccm wirklicher Normallösung i = 1.

Sämtliche in dieser Arbeit gewonnenen Resultate sind auf genannten Normalwert (= 0,5567 g $Mg_2P_2O_7$) reduziert.[1])

2. Fällungsreagentien und Zuschläge.

1. Eine in Bezug auf eine Norm. Magnesiumchloridlösung $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphatlösung, d. h. eine solche, von der sich 2 l mit 1 l Norm. Magnesiumsalzlösung restlos zu Ammoniummagnesiumphosphat umsetzen. Das Normalgewicht des Na_2HPO_4 ist, zufolge der Gleichung:

$$\frac{MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = MgNH_4PO_4 + 2NaCl}{2}$$

$$\text{demnach} = \frac{Na_2HPO_4 \,.\, 12H_2O}{2} = \frac{358{,}3}{2} = 179{,}15 \text{ g.}^2)$$

[1]) Vergl. Zeitschr. anorg. Ch. 34., S. 393 und 394, (1903).

[2]) Da eine bei 15° gesättigte Dinatriumphosphatlösung 0,44 Mole = 358,3 . 0,44 = 157,6 g pro 1 enthält, so folgt daraus, daß eine Normallösung von Dinatriumphosphosphat in oben er-

Es wurden daher $\frac{179,15}{2} = 89,575$ g

(rund 89,6 g) frisch umkrystallisiertes Natriumphosphat in ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser gelöst und dann zu 1 l aufgefüllt.

2. Eine in Bezug auf Magnesiumchlorid $^1/_2$ f. Norm. Natriumammoniumphosphatlösung mit einem Gehalt von $\frac{209,2}{4} = 52,3$ g im Liter.

3. Eine 1 f. Norm. Ammoniaklösung, dargestellt durch Verdünnen einer konzentrierteren Lösung von bekanntem Gehalt, die durch Destillation von reinem Ammoniumchlorid mit gelöschtem Kalk gewonnen wurde.

4. Ammoniumchlorid, dargestellt durch Umkrystallisieren eines reinen Handelsproduktes.

5. Natrium- und Kaliumchlorid, dargestellt durch Fällung aus konzentrierten, wässerigen Lösungen mittels Chlorwasserstoffgases.

6. Ammoniumoxalat, dargestellt durch Neutralisieren von reinster, aus Salzsäure umkrystallisierter Oxalsäure mit dem sub 3 aufgeführten, konzentrierten Ammoniak.

wähntem Sinne, die also im l 179,15 g enthalten sollte, für den gewöhnlichen Gebrauch nicht hergestellt werden kann, weshalb ich zu meinen Versuchen eine $^1/_2$ f Norm. Na_2HPO_4-Lösung verwendete.

II. Experimenteller Teil.

I. Versuche über den Einfluss der Fällungsreagentien:

(Natriumphosphat und Ammoniak.)

Die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat wird z. Z. gewöhnlich nach Neubauer in der Weise vorgenommen, daß man einen Ueberschuß von Natriumphosphat zu der sauren Magnesiumsalzlösung gibt und dann unter Umrühren $^1/_3$ des vorhandenen Volumens 10%iges Ammoniak (= 5,6 f. normal) hinzufügt. Nach vier- bis fünfstündigem Stehen wird filtriert und dann mit $2^1{}_2$%igem Ammoniak ausgewaschen.

Gooch und Austin[1]) haben jedoch nachgewiesen, daß das Magnesium in sehr verdünnten Lösungen auch unter Anwendung sehr geringer Ammoniak-Konzentrationen nach längerer Zeit quantitativ ausfällt.

Es war daher zu untersuchen, ob man auch mit einer geringeren Menge von Natriumphosphat und Ammoniak als oben angegeben ein einwandfreies Resultat erhält, oder ob vielleicht ein größerer Ueberschuß des einen oder andern oder beider Fällungsmittel zugleich zu genaueren Resultaten führt. Es galt also festzustellen, unter welchen Bedingungen man bei Verwendung von 10 ccm meiner Magnesiumchloridlösung bei Abwesenheit von Ammon- und Alkalisalzen dem Normalwert von 0,5567 g $Mg_2P_2O_7$ am nächsten käme.

1. Steigerung der Ammoniakmenge bei tropfenweisem Zusatz.

Folgende Versuche sollen Aufschluß darüber geben, ob eine Steigerung der Ammoniakmenge bei tropfenweisem Zusatz in merklicher Weise auf die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat einwirkt.

Arbeitsweise: Zu je 10 ccm meiner Magnesiumchloridlösung wurden 25 ccm $^1/_2$ f. Norm. Natriumphos-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. **20**., S. 124 (1899).

phatlösung gegeben. Zur Auflösung des ausgeschiedenen Dimagnesiumphosphats ($MgHPO_4$) waren 0,6 ccm 5 f. Norm. Salzsäure notwendig. Das Ganze brachte ich dann durch Zusatz von Wasser auf ein Volumen von 100 ccm.

Es wurden dann unter Umrühren jedesmal die in nachstehender Tabelle angegebene Menge einer 1 f. Norm. Ammoniaklösung tropfenweise zugegeben, sodaß man die einzelnen Tropfen noch bequem zählen konnte.

Der Niederschlag wurde teils nach 20 Minuten, teils nach 4 Stunden filtriert. Als Waschflüssigkeit benutzte ich 1 f. Norm. Ammoniak. Filtrat und Waschwasser wurden jedesmal getrennt aufgefangen. Die Filtrate waren immer klar und blieben es auch auf erneuten Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak. Die Waschwässer waren zunächst ebenfalls klar, trübten sich aber nach einigem Stehen.

Der Niederschlag wurde vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht, was meistens in einer halben Stunde erreicht war.

Konstant: V = 100 ccm
$MgCl_2$-Konz. = $^1/_{10}$ norm.
Na_2HPO_4-Zusatz = 25 ccm.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_3 zugesetzt. ccm	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567[1])		Bemerkungen
			Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %	
1	10,453	10	0,5533	0,5524	0,5558	— 0,9	—0,2	Nach 20
2	10,429		0,5520	0,5508	0,5555	— 1,2	—0,2	Min. filtr.
3	10,427	10	0,5519	0,5506	0,5554	— 1,3	—0,2	Nach 4
4	10,428		0,5520	0,5510	0,5557	— 1,0	—0,2	Std. filtr.
5	10,433	15	0,5522	0,5511	0,5556	— 1,1	—0,2	Nach 20
6	10,448		0,5530	0,5520	0,5557	— 1,0	—0,2	Min. filtr.
7	10,449	30	0,5531	0,5514	0,5550	— 1,7	—0,3	
8	10,441		0,5526	0,5511	0,5552	— 1,5	—0,3	" "
9	10,428	30	0,5520	0,5510	0,5557	— 1,0	—0,2	Nach 4
10	10,428		0,5520	0,5507	0,5555	— 1,2	—0,2	Std. filtr.

[1]) Gewicht des Pyrophosphats aus 10 ccm einer $MgCl_2$-Lösung von i = 1. S. pag. 17.

Alle erhaltenen Resultate sind zu niedrig. Die Differenz von dem Normalwert = 0,5567 (S. p. 17) beträgt durchschnittlich 1 mg.

Durch einen gesteigerten, tropfenweisen Ammoniakzusatz konnten unter Anwendung derselben Menge von Natriumphosphat keine besseren Werte erzielt werden. Auch war es vollständig gleichgültig, ob nach 20 Minuten filtriert wurde oder nach 4 Stunden.

Da bei sämtlichen Filtraten auch auf erneuten Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak keine Nachfällung mehr auftrat, so waren die niedrigen Resultate nicht auf eine unvollständige Fällung zurückzuführen. Es handelte sich nun darum, durch welche andere Ursachen eine Erniedrigung der Pyrophosphatgewichte eintreten konnte.

Als solche kann in Betracht kommen das Mitausfallen von Trimagnesiumphosphat; denn man kann sich in dem gegebenen Falle leicht denken, daß infolge des geringen Ueberschusses von Phosphorsäure das Magnesium mit derselben nicht mehr in das Verhältnis von 1 : 1 [$Mg_1NH_4(PO_4)_1$], sondern in das Verhältnis von 3 : 2 [$Mg_3(PO_4)_2$] treten muß, damit alles Magnesium als Magnesiumphosphat ausfallen kann; denn es ist klar, daß, wenn es sich um die Abscheidung einer gegebenen Magnesiamenge handelt, im letzten Falle das geglühte Phosphat ein geringeres Gewicht geben wird als im ersten. Dasselbe gilt natürlich auch, sofern es sich nur um Beimengungen von Trimagnesiumphosphat zu Dimagnesiumammoniumphosphat handelt.

Um nun festzustellen, ob diese Vermutung richtig ist, soll im nächsten Abschnitt eine Serie von Magnesiafällungen unter Steigerung der Natriumphosphatmengen ausgeführt werden.

2. Steigerung des Natriumphosphatzusatzes.

Arbeitsweise: Zu 10 ccm meiner Magnesiumchloridlösung gab ich das in nachstehender Tabelle angegebene Volumen einer ½ f. Norm. Natriumphosphatlösung. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde in 5 f. Norm. Salzsäure gelöst, worauf ich das Ganze durch

Wasserzusatz auf ein Volumen von 100 ccm brachte. Bei Versuch 19 und 20 mußte dasselbe natürlich etwas überschritten werden, da bereits das Volumen der verwendeten Lösungen etwas mehr als 100 ccm betrug.

Zur Fällung des Magnesiums gab ich dann jedesmal tropfenweise unter Umrühren 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak zu.

Filtrat und Waschwasser wurden wiederum getrennt aufgefangen. Als Waschflüssigkeit benutzte ich immer 1 f. Norm. Ammoniak. Es wurden stets Doppelversuche ausgeführt.

Bei der Fällung konstant:

1. Fällungsvolumen = 100 ccm.
2. Konzentration des Magnesiums = $\frac{n}{10}$
3. $\frac{n}{1}$ Ammoniakzusatz = 15 ccm.

Veränderlich: Menge des zugesetzten Na_2HPO_4

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Na_2HPO_4 12H_2O$ zuges. ccm	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567[1])		Bemerkungen
			Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %	
5[2])	10,433	25	0,5522	0,5511	0,5556	— 1,1	— 0,2	Nach 20
6[2])	10,448		0,5530	0,5520	0,5557	— 1,0	— 0,2	Min. filtr.
11	10,425	30	0,5518	0,5515	0,5564	— 0,3	— 0,1	
12	10,424		0,5517	0,5514	0,5564	— 0,3	— 0,1	" "
13	10,427	30	0,5519	0,5514	0,5562	— 0,5	— 0,1	Nach 4
14	10,434		0,5523	0,5518	0,5563	— 0,4	— 0,1	Std. filtr.
15	10,447	40	0,5530	0,5523	0,5560	— 0,7	— 0,2	Nach 20
16	10,423		0,5517	0,5514	0,5564	— 0,3	— 0,1	Min. filtr.
17	10,444	50	0,5528	0,5523	0,5562	— 0,5	— 0,1	
18	10,432		0,5521	0,5517	0,5563	— 0,4	— 0,1	" "
19	10,432	100 u. 30 ccm NH_3	0,5522	0,5550	0,5595	+ 2,8	+ 0,5	
20	10,448		0,5530	0,5558	0,5594	+ 2,7	+ 0,5	" "

Bei Versuch 11 und 12 erhielt ich nahezu Uebereinstimmung mit dem Normalwert; [1]) überhaupt kommen alle Resultate recht nahe an 0,5567 g $Mg_2P_2O_7$ heran, die kleinen Differenzen sind jedenfalls Zufälligkeiten

[1]) Gewicht des $Mg_2P_2O_7$ aus 10 ccm einer $MgCl_2$-Lösung von i = 1. (S. p. 17).

[2]) Uebernommen aus Tabelle pag. 20.

zuzuschreiben; denn sie bewegen sich sämtlich, mit Ausnahme von Versuch 19 und 20, innerhalb zulässiger Fehlergrenzen.

Diese Versuchsreihe beweist also, daß ein Zusatz von 25 ccm $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphatlösung zur Fällung von normal zusammengesetztem Dimagnesiumammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4$) nicht genügt. Mit 30 ccm haben wir die nötige Menge aber schon erreicht. Bei weiterer Steigerung des Natriumphosphatzusatzes ist kein wesentlicher Unterschied im Resultat bemerkbar.

Daß bei Versuch 19 und 20 der Normalwert um 2,7 bezw. 2,8 mg überschritten wurde, ist jedenfalls doch auf die zu großen Mengen von Natriumphosphat und auf die Anwesenheit einer größeren Menge von Ammoniumchlorid während der Fällung zurückzuführen. Unter den gegebenen Bedingungen scheidet sich nämlich ein viel reichlicherer Niederschlag von Dimagnesiumphosphat ab, zu dessen Lösung man auch einer größeren Salzsäuremenge bedarf; im vorliegenden Falle 3 ccm 5 f. Norm. Salzsäure, etwa die 5fache Menge wie bei den übrigen Versuchen. Als ich dann die Fällung mit Ammoniak vornahm, begann erst nach Zusatz von 10 ccm die Ausscheidung des Ammoniummagnesiumphosphats. 10 ccm hatten also zur Neutralisation von Salzsäure gedient. Ich mußte daher zu der Lösung 30 ccm Ammoniak setzen, um ungefähr die gleichen Fällungsbedingungen wie bei den andern Versuchspaaren innezuhalten.

Sämtliche Filtrate blieben auch nach längerem Stehen und nach erneutem Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak vollständig klar. Dagegen zeigten sich auch bei der letzten Versuchsreihe in allen Waschwässern, obwohl sie anfänglich klar waren, nach mehreren Stunden geringe Trübungen.

Als Resultat dieser beiden Versuchsserien ergibt sich daher ganz allgemein für die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat, jedoch bei Abwesenheit von Ammon- und Alkalisalzen, daß bei einem genügenden Ueberschuß der Fällungsreagentien

(Natriumphosphat zu 50 Prozent und Ammoniak das 2—3fache der theoretischen Menge) sehr genaue Resultate erzielt werden.

Bei Anwendung einer größeren Menge derselben wird unter Beibehaltung genannter Konzentrationen bei einem tropfenweisen Fällen des Magnesiums das Resultat nicht wesentlich beeinflußt. Es liegen eben beim Ausfallen des Niederschlags bis zu seiner völligen Abscheidung immer die gleichen Verhältnisse vor, gleichgiltig, ob zur Fällung 15 oder 30 ccm 1 f. Norm. Ammoniak verwendet werden. Vorstehende Versuchsreihe beweist also, daß nach Ausfallen des Phosphatniederschlags ein weiterer Zusatz von 1 f. Norm. Ammoniak auf die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats belanglos ist.

3. Fällungen auf einen Guß unter Steigerung des Ammoniakzusatzes.

In dem vorhergehenden Abschnitt wurde nachgewiesen, daß ein tropfenweises Zusetzen auch einer beliebigen Menge von 1. f. Norm. Ammoniak das Analysenresultat nicht beeinflußt.

Es war nun noch festzustellen, ob auch bei Zugabe des Ammoniaks auf einen Guß keine von dem Normalwert abweichende Resultate erzielt werden und endlich, ob die dabei vorhandene Konzentration desselben gleichgiltig ist; denn es ließe sich leicht vermuten, daß durch eine plötzliche, kräftige Einwirkung des Fällungsmittels vielleicht ein ammoniak- und infolge dessen auch ein phosphorsäurereicherer Niederschlag sich bilden könne.

Folgende Versuche sollen Aufschluß darüber geben.

Zunächst wurden alle bisher genannten Fällungsbedingungen beibehalten, zur Abscheidung des Magnesiums gab ich jedoch 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak auf einen Guß zu. Der Niederschlag war entgegengesetzt den früher gemachten Beobachtungen voluminös und setzte sich nur langsam ab.

Nach 20 Minuten wurde filtriert. Im Filtrat zeigte sich auch auf erneuten Zusatz von Ammoniak und Natriumphosphat, auch nach längerem Stehen, keine Nachfällung mehr, dagegen traten in den Waschwässern

immer geringe Trübungen auf. Es ergaben sich folgende Resultate:

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
21	10,434	0,5549	0,5600	0,5645	+ 7,8	+ 1,4
22	10,414	0,5513	0,5587	0,5643	+ 7,6	+ 1,3

Ich erhielt also zu hohe Pyrophosphatgewichte. Es mußte sich daher, wie schon vorher vermutet, infolge der momentanen Einwirkung von Ammoniak, eine beträchtliche Menge von Monomagnesiumammoniumphosphat gebildet haben. Ein plötzlicher Ammoniakzusatz hat also bei der Fällung des Magnesiums eine ähnliche Wirkung, wie die Gegenwart von Ammonsalzen. Es ist daher zu einer normalen Fällung, zur ausschließlichen Bildung von Dimagnesiumammoniumphosphat notwendig, das Ammoniak tropfenweise unter Umrühren zuzugeben.

Ein zweites Versuchspaar, bei dem zur Fällung statt 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak 33 ccm 1 f Norm. NH_3 verwendet wurden, ergab das gleiche Resultat: Ebenfalls eine Erhöhung der Pyrophosphatgewichte, die mit Versuch 21 und 22 fast vollständig übereinstimmten:

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
23	10,431	0,5521	0,5600	0,5647	+ 8,0	+ 1,4
24	10,412	0,5512	0,5590	0,5647	+ 8,0	+ 1,4

Die zur Fällung des Magnesiums verwendete Menge von Ammoniak hat also bei einer Konzentration von 1 f. Norm. NH_3 keine Bedeutung; jedoch bekommt man sofort ein noch höheres Resultat, wenn man unter Beibehaltung von 33 ccm Ammoniak die Konzentration auf 5,6 f. Norm. (= 10%) NH_3 steigert. (Eine solche Kon-

zentration wird zur Fällung des Magnesiums allgemein verwendet.)

Es ergaben sich folgende Resultate:

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm.-Lösung i = 1	in mg	in %
25	10,420	0,5516	0,5623	0,5676	+ 10,9	+ 1,9
26	10,409	0,5510	0,5619	0,5677	+ 11,0	+ 2,0

Dieses Ergebnis steht also mit der Theorie vollständig im Einklang. Die Pyrophosphatgewichte werden bei gesteigerten Ammoniakkonzentrationen, infolge vermehrter Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat immer höher. Etwas niedrigere Resultate lassen sich erzielen, wenn man nicht nach 20 Minuten, sondern erst nach längerem Stehen filtriert. Unter Anwendung von 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak ergaben sich unter den bei Versuch 21 und 22 (S. p. 25) beschriebenen Fällungsbedingungen folgende Werte:

Konstant bei der Fällung war also:

1. Fällungsvolumen: V = 100 ccm.
2. Magnesiumkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm.
4. Ammoniakzusatz = 15 ccm.

Variiert wurde die Zeit, nach der ich filtrierte.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567		Bemerkungen
		Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %	
27	10,427	0,5520	0,5570	0,5619	+ 5,2	+ 0,9	Nach 5
28	10,418	0,5514	0,5566	0,5620	+ 5,3	+ 1,0	Std. filtr.
29	10,445	0,5529	0,5576	0,5615	+ 4,7	+ 0,9	Nach 24
30	10,429	0,5521	0,5560	0,5607	+ 4,0	+ 0,7	Std. filtr.
31	10,422	0,5517	0,5561	0,5612	+ 4,5	+ 0,8	Nach 48
32	10,438	0,5525	0,5565	0,5608	+ 4,1	+ 0,7	Std. filtr.

Aus diesen Versuchen ging also hervor, daß sich bei längerem Stehen, von dem sich momentan bilden-

den Monomagnesiumammoniumphosphat etwas wieder in Dimagnesiumammoniumphosphat verwandeln mußte; denn ich bekam gegen die früheren Versuche, bei denen unter den gleichen Fällungsbedingungen schon nach 20 Minuten filtriert wurde, ein um rund 3 mg leichteres Glühprodukt (Verg. V. 21 und 22 p. 25).

Jedoch schon nach 24 Stunden scheint der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Niederschlägen eingetreten zu sein; denn nach weiteren 24 Stunden, also nach 48 Stunden, konnte eine erhebliche Gewichtsabnahme nicht mehr konstatiert werden.

Aus allen Versuchen, welche in diesem Abschnitt beschrieben wurden, erkennt man also zur Genüge, daß zur Abscheidung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat, jedoch bei Abwesenheit von Ammonium- und Alkalisalzen, ein tropfenweises Zusetzen von höchstens 2 f. Norm. Ammoniak geboten ist, um brauchbare Resultate zu erhalten. Ein längeres Stehenlassen des Niederschlags ist dann nicht mehr erforderlich.

4. Versuche zur Beseitigung der Nachfällungen im Waschwasser.

Bei allen Versuchen der Abschnitte 1 und 2 fällt auf, daß sämtliche Resultate im Vergleich zu dem Normalwert etwas zu niedrig ausgefallen sind.*) Es ist dies jedenfalls darauf zurückzuführen, daß durch das Auswaschen mit 1 f. Norm. Ammoniak vom Niederschlag etwas aufgelöst oder weggespült worden ist. Es wurde immer bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen.

Bei Versuch 13 und 14 (S. p. 22) habe ich die geringen Nachfällungen im Waschwasser bestimmt. Sie betrugen im ersten Falle 0,6 mg, im zweiten 0,3 mg. Addiert man diese Werte zur Hauptmenge, so erhält man bei:

Vers. 12 = 0,5562			Vers. 13 = 0,5563		
+ 0,0006			0,0003		
0,5568	>	+ 0,1 mg	0,5566	>	— 0,1 mg
Norm.-Wert 0,5567		Differenz	0,5567		Differenz

*) Mit Ausnahme von Vers. 19 u. 20, bei denen, wie bereits pag 23 bemerkt, besondere Verhältnisse vorlagen.

Die Werte, die also alle etwas zu niedrig ausfielen, würden jedenfalls nach Addition der im Waschwasser ausgefallenen Mengen theoretisch genau werden.

Quantitative Bestimmungen ergaben, daß sich das Gewicht dieser Nachfällungen, wie gesagt, zwischen den Werten 0,3 und 0,6 mg bewegte. Da die Hauptmenge des Niederschlags ca. 550 mg betrug, so kann dieser Verlust einen Fehler von ca. 0,1% ausmachen. Ich erachtete es daher für geboten, einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Da in den Filtraten niemals auch bei erneutem Zusatz von Ammoniak und Natriumphosphat sich Nachfällungen zeigten, so war anzunehmen, daß bei einer geeigneten Zusammensetzung des Waschwassers auch hier eine Nachfällung beseitigt werden könnte.

Eine Trübung des Waschwassers zeigt sich gewöhnlich nach einer Stunde, manchmal tritt sie auch sofort auf. Nach 4 bis 5 Stunden bemerkt man am Boden des Glases einen ganz feinen Niederschlag, der beim Abgießen der überstehenden Flüssigkeit an der Gefäßwand haften bleibt, ein Zeichen, daß der Niederschlag Ammoniummagnesiumphosphat ist.

Als Waschflüssigkeit wurde bisher immer 1 f. Norm. Ammoniak verwendet, das allgemein zum Auswaschen von Ammoniummagnesiumphosphat empfohlen wird.

Um nun einige Erfahrungen zu sammeln, stellte ich folgende Versuche an:

1. Als Waschflüssigkeit benutzte ich der Reihe nach: 0·01, 0·1, 0·5, 1, 1·5, 2, 3, und 5 f. Norm. Ammoniak. Nach 20 Minuten wurde jedesmal filtriert. Ein wesentlicher Unterschied konnte aber bei Anwendung der verschiedenen Ammoniakkonzentrationen nicht festgestellt werden.

2. Es wurden dieselben Konzentrationen des Waschwassers verwendet. Der Niederschlag blieb jedoch bis zum Filtrieren 4 Stunden stehen. Eine Beseitigung der Nachfällungen konnte auch hier nicht erzielt werden.

3. Der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat wurde nachträglich mit 33 ccm (= 1/3 des vor-

handenen Flüssigkeitsvolumens) 5,6 f. Norm. Ammoniak versetzt und erst nach 4 Stunden filtriert. Eine Nachfällung trat auch hier ein.

4. Die Natriumphosphatmenge wurde bei der Fällung gesteigert von 30 auf 35 bis 40 ccm, jedoch ohne eine Aenderung des Resultats.

5. Dem Waschwasser wurden verschiedene Mengen von Ammoniumnitrat zugesetzt. Allein auch diese Maßnahme blieb ohne Erfolg.

Sämtliche Versuche ergaben also nur ein negatives Resultat:

Durch ein Variieren in der Konzentration der Waschwässer oder durch Zusatz anderer nicht feuerbeständiger Salze zur Waschflüssigkeit, ebenso auch durch Anwendung größerer Mengen von Fällungsreagentien, gleichgiltig ob nach 20 Minuten oder nach 4 Stunden filtriert wurde, konnten die Nachfällungen im Waschwasser nicht beseitigt werden.

Da sich bei der quantitativen Abscheidung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gezeigt hat, daß bei Anwesenheit einer bestimmten Menge von Ammonsalzen die Trübungen in den Waschwässern beseitigt werden können, so setzte ich nach der Fällung des Magnesiums der Flüssigkeit eine solche Menge von Ammoniumchlorid hinzu, daß die Konzentration der Lösung in Bezug auf Chlorammonium bei den einzelnen Versuchen jedesmal 0·1, 0·2, 0·5, 1, 2, 3, bezogen auf das Normalgewicht (53,5), betrug. Ein befriedigendes Resultat konnte aber auch hier nicht erzielt werden; es wäre auch nicht leicht anzunehmen, daß die Natur des Niederschlags durch den nachträglichen Salmiakzusatz in irgend einer Weise verändert würde. Von einem ursprünglichen Zusatz von Ammonchlorid mußte abgesehen werden, da von Neubauer und Gooch bereits einwandfrei nachgewiesen ist, daß die Gegenwart von Ammonsalzen wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung des Phosphatniederschlags bedingen. Jedoch war deutlich wahrzunehmen, daß bei gesteigertem Salmiakzusatz die Nachfällung etwas abnahm, doch konnte sie niemals vollständig beseitigt werden.

Da mir dieser Gegenstand doch nicht so wichtig schien, noch mehr Zeit darauf zu verwenden, so ließ ich weitere Versuche nach dieser Richtung hin fallen. Wo es bei den späteren Versuchen notwendig war, wurde jedesmal eine Restbestimmung vorgenommen.

II. Prüfung der Neubauer'schen Thesen auf ihre Gültigkeit.

Bekanntlich hat Neubauer für die verschiedenen Bedingungen, unter denen Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden werden kann, drei Leitsätze aufgestellt, denen er allerdings ursprünglich[1]) nur für die Bestimmung der Phosphorsäure Gültigkeit beimaß, die er indeß später[2]) auch auf den umgekehrten Fall, nämlich die Bestimmung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat übertrug. Neubauer unterscheidet drei verschiedene Zustände, unter denen der Phosphatniederschlag entsteht und drückt dies, wie oben bemerkt, in drei Thesen aus, deren erste[3]) bereits von Nerl[4]) auf ihre Gültigkeit geprüft und als richtig befunden wurde.

Die zweite und dritte derselben wurden jedoch bisher einer eingehenden Kritik noch nicht unterzogen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 4. S. 258, (1893).
[2]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 439.
[3]) Die erste Neubauer'sche These lautet: „Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die keinen Magnesiumsalzüberschuß enthält. Die Folge ist: Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken, daß der Niederschlag weniger Magnesia enthält als der normalen Zusammensetzung entspricht."
[4]) Inauguraldissertation in Vorbereitung.

Ich erachtete es deshalb für notwendig, auch diese, soweit sie für die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat in Betracht kommen, einer sorgfältigen Nachprüfung zu unterwerfen.

Zweite Neubauer'sche These.

Dieselbe lautet[1]): „Der Niederschlag[2]) entsteht bei Magnesiumsalzüberschuß, und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniaküberschuß vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag besitzt die normale Zusammensetzung."

Neubauer behauptet, daß ein den vorausgesetzten Bedingungen entsprechender Zustand für die Magnesiafällung nicht in Betracht käme und beschäftigt sich aus diesem Grunde mit derselben nicht weiter. Nun läßt sich aber ohne jede Schwierigkeit ein derartiger Zustand schaffen und zwar dadurch, daß man zu einer neutralen Magnesiumsalzlösung tropfenweise eine Dinatrium- oder eine Phosphorsalzlösung fließen läßt, die gerade soviel Ammoniak enthält, als der dritten Valenz des Phosphat-Jons entspricht.

Da, wie bereits bemerkt, Neubauer diesem Falle keine Beachtung schenkte und auch den Nachweis der Gültigkeit seiner zweiten These für die Phosphorsäurefällung nicht zu führen vermochte[3]), so hielt ich es für angebracht, unter den eben genannten Bedingungen Magnesiabestimmungen auszuführen, um so das Material zur kritischen Beurteilung des zweiten Neubauerschen Leitsatzes zu gewinnen.

Die zur Bereitung der erwähnten ammoniakalischen Phosphatlösung nötige Ammoniakmenge ergibt sich aus folgender Ueberlegung: Ein Grammmolekül Dinatriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 12aq.$) = 358,3 g braucht zur Sät-

---

[1]) Zeitsch. f. angew. Ch. 1896, S. 439.

[2]) von Magnesiumammoniumphosphat.

[3]) Unerklärlich bleibt es, wie Neubauer zur Aufstellung dieser These und zu der Behauptung gelangen konnte, man müsse bei Fällungen im Zustande 2 richtige Resultate erhalten, obgleich es ihm nicht gelang, den experimentellen Beweis dafür zu erbringen.

tigung der dritten Valenz 1 Grammmolekül Ammoniak (17,06 g) oder 1 l 1 f. Norm. NH_3. Da aber zur Herstellung eines Liters einer in Bezug auf Magnesiumchlorid $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphatlösung $= \frac{358,3}{4}$ g dieses Salzes notwendig sind, so muß 1 l dieser Lösung auch $\frac{17,06}{4}$ oder 250 ccm 1 f. Norm. Ammoniak enthalten. Alsdann ist zufolge der Gleichung:

$$\underline{MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = MgNH_4PO_4 + 2NaCl}$$
$$2$$

bei der Fällung des Magnesiums niemals Ammoniaküberschuß vorhanden und somit der wesentlichsten Voraussetzung für die zweite Neubauer'sche These genügt.

Arbeitsweise: 10 ccm meiner Magnesiumchloridlösung wurden teils ohne, teils nach vorhergegangenem, wechselnden Chlorammoniumzusatz mit 30 ccm dieser ammoniakalischen Natriumphosphatlösung tropfenweise versetzt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, was besonders bei gesteigertem Chlorammoniumgehalt sehr schnell eintrat, wurde filtriert. Filtrat und Waschwasser wurden getrennt aufgefangen.

Der Niederschlag war meist recht feinpulverig, filtrierte aber besonders bei Anwesenheit von Ammonchlorid sehr schnell. Bei allen diesen Versuchen zeigte es sich, daß bei Anwesenheit größerer Mengen von Ammonchlorid, der Magnesiumammoniumphosphatniederschlag immer schwieriger, jedenfalls nicht so plötzlich ausfiel, als dies bei Abwesenheit dieses Salzes der Fall war. Schon bei 2 f. Norm. NH_4Cl-Konzentration mußte eine Restbestimmung vorgenommen werden, denn es fiel auf erneuten Zusatz von Ammoniak im Filtrat noch eine geringe Menge von Ammoniummagnesiumphosphat aus. In den Waschwässern zeigten sich immer geringe Trübungen.

Die Ursachen dieser unvollständigen Fällung sind wohl einerseits in der verzögernden Wirkung des Chlorammoniumgshaltes, andererseits in der geringen Ammoniakkonzentration der Lösung am Schlusse der Fällung zu suchen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm
2. Magnesiumkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Ammoniak-Natriumphosphatzusatz = 30 ccm

Variiert: Chlorammoniumgehalt.

(5,35 g NH_4Cl pro 100 ccm = Norm. Konzentration.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_4Cl Zuschlag in g	$Mg_2P_2O_7$ in g				Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung 1 = 1	Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden				in mg	in %
				Hauptfällung	Nachfällung mg	Summe			
33	10,444	—	0,5529	0,5481	—	0,5481	0,5520	— 4,7	— 0,9
34	10,419		0,5515	0,5465	—	0,5465	0,5517	— 5,0	— 0,9
35	10,438	1×5,35	0,5525	0,5520	Geringe Trüb.	0,5520	0,5563	— 0,4	— 0,1
36	10,442		0,5527	0,5521		0,5521	0,5561	— 0,6	— 0,1
37	10,442	2×5,35	0,5527	0,5511	2,6	0,5537	0,5577	+ 1,0	+ 0,2
38	10,433		0,5523	0,5504	2,4	0,5528	0,5573	+ 0,6	+ 0,1
39	10,426	3×5,35	0,5519	0,5470	6,8	0,5538	0,5587	+ 2,0	+ 0,3
40	10,430		0,5521	0,5467	7,0	0,5537	0,5584	+ 1,7	+ 0,3
41	10,435	4×5,35	0,5524	0,5460	8,4	0,5544	0,5588	+ 2,1	+ 0,3
42	10,417		0,5530	0,5473	8,2	0,5555	0,5593	+ 2,6	+ 0,4
43	10,442	5×5,35 *)	0,5528	0,5414	14,5	0,5559	0,5599	+ 3,2	+ 0,5
44	10,432		0,5522	0,5413	13,3	0,5546	0,5592	+ 2,5	+ 0,4

*) Sättigungsgrenze = 5,2 f. Norm.

Durch diese Versuche, die unter Bedingungen ausgeführt wurden, die genau den gestellten Forderungen

entsprechen, ist bewiesen, daß die 2. Neubauer'sche These in der ihr vom Autor gegebenen Fassung nicht richtig ist. Der Niederschlag besitzt im allgemeinen nicht die normale Zusammensetzung, wie Neubauer ohne jede Einschränkung behauptet; dieselbe ist vielmehr von der bei seiner Entstehung anwesenden Menge von Ammonsalzen abhängig, ein Umstand, der umso nachdrücklicher betont werden muß, als Neubauer gelegentlich ausdrücklich behauptet.[1]) daß bei Fällung des Ammoniummagnesiumphosphats, in Gegenwart eines Magnesiumsalzüberschusses, die Anwesenheit etwa vorhandener Ammonsalze vollkommen einflußlos sei. Der Umstand, daß der von mir befolgte Fällungsmodus nicht mit dem von ihm zum Zwecke der Phosphorsäurebestimmung gewählten übereinstimmt, kann die Richtigkeit meiner oben ausgesprochenen, in den Resultaten der Versuche Nr. 33—44 begründeten Behauptung nicht beeinträchtigen, da beide Fällungsweisen den Forderungen der zweiten These genügen.

Waren bei der Fällung keine Ammonsalze vorhanden, so bekam ich (S. Vers. 33 und 34 p. 33) um rund 5 mg = 1% zu niedrige Pyrophosphatgewichte. Da solche, sofern es sich um Magnesiumabscheidungen handelt, nur auf die Bildung von Trimagnesiumphosphat zurückgeführt werden können, so ist damit bewiesen, daß bei Abwesenheit von Ammonsalzen dem Niederschlage tatsächlich Trimagnesiumphosphat beigemengt ist, eine Feststellung, deren Richtigkeit auch durch das Eintreten der Tollens'schen Reaktion sich bestätigte. Sowie jedoch die Lösung in Bezug auf Ammonchlorid 1 f. Norm. war, betrug die Differenz nur noch 0,5 mg = 0,1% (S. Vers. 35 u. 36 p. 33), und die Tollens'sche Reaktion auf einen Triphosphatgehalt fiel negativ aus. Der Niederschlag besaß also in diesem Falle die normale Zusammensetzung. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß bei Versuch 35 und 36 eine Annäherung an den Normalwert deshalb zustande kam, weil der Niederschlag bis zu einem gewissen Grade aus einem Gemenge von Tri- und Monomagnesiumphosphat be-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 4, S. 254, (1893).

stand, sodaß das zu niedrige Glühprodukt von Trimagnesiumphosphat durch das zu hohe von Monomagnesiumammoniumphosphat kompensiert worden wäre. Dies konnte nicht möglich sein, weil eine Bildung von Trimagnesiumphosphat nicht stattfand, wie der negative Ausfall der Tollens'schen Reaktion bewies.[1]) Enthielt jedoch die Magnesiumchloridlösung bei der Fällung des Magnesiums eine Chlorammoniummenge, wie sie bei den Versuchen 37—44 vorlag, so überschritten bereits die Pyrophosphatgewichte den Normalwert und zwar umso mehr, je größer bei der Abscheidung des Magnesiums der Chlorammoniumgehalt der Lösung war. Diese Gewichtszunahme ist naturgemäß nur auf eine Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat zurückzuführen.

Es ist somit bewiesen, daß die zweite Neubauer'sche These in oben genannter Formulierung nicht richtig ist. Die Gegenwart des Chlorammoniums bei der Fällung des Magnesiums fand überhaupt von Neubauer keine Berücksichtigung, obwohl dessen Einfluß sowohl hier als auch bei allen andern Fällungsweisen für das Analysenresultat von der grössten Bedeutung ist. So bekommt man im vorliegenden Falle z. B. bei Chlorammoniumabwesenheit um rund 5 mg = 1,0% zu niedrige und bei einer gesättigten Chlorammoniumlösung um 3 mg = 0,5% zu hohe Resultate. Die Gesammtdifferenz beträgt demnach rund 8 mg = 1,4%.

Anschließend an obige Prüfung der zweiten Neubauer'schen These wurde eine weitere Versuchsreihe unter prinzipiell den gleichen Bedingungen durchgeführt. Das Magnesium wurde wiederum bei Gegenwart verschiedener Mengen von Chlorammonium mit der schon oben erwähnten, ammoniakalischen Natriumphosphatlösung gefällt, indem ich wiederum 30 ccm dieses Ge-

---

[1]) Gegen diese Schlußfolgerung ließe sich vielleicht einwenden, daß primär tatsächlich Tri- und Monomagnesiumphosphat annähernd in gleichem Verhältnis gebildet werden, die beim Glühen unter Bildung von normalem Magnesiumpyrophosphat sich umsetzen. Anderweitige Beobachtungen über die Einwirkung von Phosphorsäure auf Magnesiumoxyd in der Glühhitze, wie sie im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, sprechen jedoch gegen die Annahme einer solchen Umsetzung.

misches tropfenweise zugab. Nach Absitzen des Niederschlags wurde aber $^1/_3$ des vorhandenen Flüssigkeitvolumens, also 40 ccm 5 f. Norm. Ammoniak zugegeben und nach einer halben Stunde filtriert. Der nachträgliche, starke Ammoniakzusatz sollte den Zweck haben, zunächst die Nachfällungen, die bei der vorhergehenden Versuchsreihe in den Filtraten auftraten, zu beseitigen; ferner sollte auch festgestellt werden, ob ein nachträglicher Ammoniakzusatz noch verändernd auf den schon ausgefallenen Niederschlag wirkt.

Waschwasser und Filtrat wurde wiederum getrennt aufgefangen. Ersteres zeigte immer geringe Trübungen, letzteres war dagegen bis auf die Versuche 59—62 (S. p. 37) hinreichend klar. Nur bei diesen letzteren Versuchen, bei denen also die Lösung bezüglich des Chlorammoniumgehaltes 4 und 5 f. Norm. war, somit der Sättigungsgrenze ziemlich nahe kam, zeigten sich auch in den Filtraten geringe Nachfällungen, die zur Hauptmenge addiert wurden. Aus diesen Versuchen ist so deutlich die verzögernde Wirkung zu erkennen, die das Chlorammonium auf die Fällung des Magnesiums ausübt. Trotzdem $^1/_3$ des Volumens, also ca. 40 ccm 5 f. Norm. Ammoniak zugesetzt wurden und die Einwirkung desselben während einer halben Stunde stattfand, war es bei diesen starken Chlorammoniumzuschlägen doch nicht möglich, auch die letzten Magnesiumreste abzuscheiden.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. Magnesiumkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Zusatz der $\frac{n}{2}$ ammoniakalischen Natriumphosphatlösung = 30 ccm.
4. Nachträglicher Ammoniakzusatz = 40 ccm 5 n.
5. Zeit, nach der filtriert wurde = $^1/_2$ Stunde.

Variiert wurde die Chlorammoniummenge von

$^1/_{100}$ — 5 f. n.

(5,35 g NH_4Cl pro 100 ccm = Norm. Concentration.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_4Cl Zuschlag in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
45	10,448	$\frac{1}{100} \times 5{,}35$	0,5531	0,5486	0,5523	— 4,4	— 0,8
46	10,442		0,5527	0,5482	0,5521	— 4,6	— 0,8
47	10,433	$\frac{1}{50} \times 5{,}35$	0,5523	0,5486	0,5531	— 3,6	— 0,7
48	10,448		0,5531	0,5497	0,5534	— 3,3	— 0,6
49	10,441	$\frac{1}{10} \times 5{,}35$	0,5527	0,5520	0,5561	— 0,6	— 0,1
50	10,443		0,5528	0,5519	0,5558	— 0,9	— 0,2
51	10,436	$\frac{1}{2} \times 5{,}35$	0,5524	0,5525	0,5568	+ 0,1	± 0,0
52	10,443		0,5528	0,5528	0,5568	+ 0,1	± 0,0
53	10,435	$1 \times 5{,}35$	0,5524	0,5528	0,5572	+ 0,5	+ 0,1
54	10,440		0,5526	0,5534	0,5576	+ 0,9	+ 0,15
55	10,438	$2 \times 5{,}35$	0,5525	0,5541	0,5583	+ 1,6	+ 0,3
56	10,434		0,5523	0,5541	0,5585	+ 1,8	+ 0,3
57	10,425	$3 \times 5{,}35$	0,5518	0,5542	0,5591	+ 2,4	+ 0,4
58	10,434		0,5523	0,5544	0,5588	+ 2,1	+ 0,4
59	10,418*)	$4 \times 5{,}35$	0,5515	0,5539	0,5592	+ 2,5	+ 0,4
60	10,419*)		0,5515	0,5542	0,5595	+ 2,8	+ 0,5
61	10,441*)	$5 \times 5{,}35$	0,5528	0,5557	0,5596	+ 2,9	+ 0,5
62	10,442*)		0,5528	0,5559	0,5599	+ 3,2	+ 0,6

Vorstehende Versuche haben also den Erwartungen vollständig entsprochen. Die Nachfällungen, mit Ausnahme der extremen Fälle (Vers. Nr. 59—62) wurden praktisch durch den nachträglichen, starken Ammoniakzusatz beseitigt. Auch hat es sich gezeigt, daß ein nachträglicher, starker Ammoniakzusatz durchaus nicht verändernd auf den schon ausgefallenen Niederschlag einwirkt; denn vergleicht man die Pyrophosphatgewichte der vorstehenden Versuchsreihe mit denjenigen der vorhergehenden (S. pag. 33), so findet man, daß die Gewichtsdifferenzen zu gering sind, um sie auf den nachträglichen, starken Ammoniakzusatz zurückführen zu können. (Vergl. Vers. 33 u. 34 mit 45 u. 46.)

Im allgemeinen wurden nach der zuletzt beschrie-

*) Geringe Nachfällungen wurden zur Hauptmenge addiert.

benen Fällungsmethode etwas höhere Resultate erhalten wie vorher, was besonders bei den Versuchen, die bezüglich des Chlorammoniumgehaltes 1 f. Norm. waren, am deutlichsten zum Vorschein kam. (Vergl. Vers. 35 und 36 pag 33 mit Vers. 53 und 54 pag. 37)[1]). Daß die Pyrophosphatgewichte der zuletzt genannten Versuchsreihe durchgängig etwas höher sind als diejenigen der vorhergehenden, ist jedenfalls auf den geringeren Substanzverlust[2]) zurückzuführen, der durch Umgehen der Nachfällung vermieden wurde.

Neben der praktischen Beseitigung der Nachfällung ist also das wesentliche, positive Resultat der Tabelle darin gegeben, daß bei genügendem Chlorammoniumgehalt tatsächlich Werte erhalten werden können, die mit dem Normalwert vollständig übereinstimmen und zwar tritt dieser Fall bei $^1/_2$ Norm. Chlorammoniumkonzentration ein.

Unter Anwendung der im Vorstehenden beschriebenen Fällungsmethode ist es also möglich, auch bei Gegenwart bestimmter Chlorammoniummengen schon durch eine einmalige Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat recht brauchbare Resultate zu erhalten. Für die Praxis dürfte daher diese Fällungsmethode von Bedeutung sein.

Vorstehende Versuche finden in gewissem Sinne eine Bestätigung durch die Untersuchungen Järvinens,[3]) die sich prinzipiell nicht von den meinigen unterscheiden, da er zur Fällung auch eine ammoniakalische Phosphatlösung verwendete.

---

[1]) Bei Versuch 35 u. 36 wurden im Filtrat geringe Trübungen konstatiert; eine Bestimmung derselben hätte jedenfalls die Differenz zwischen beiden Resultaten bedeutend vermindert.

[2]) Bei den Versuchen 35—44 wurden die Filtrate, wie bereits erwähnt, mit $^1/_3$ des Volumens 5,6 f. Norm. Ammoniak versetzt und nach vierstündigem Stehen von dem sich abgesetzten Niederschlage abgegossen. Es ist die Möglichkeit nicht gänzlich ausgeschlossen, daß die Nachfällung nach Ablauf dieser Zeit noch nicht völlig beendigt war, sodaß geringe Mengen verloren gingen, wodurch die übrigens unbeträchtlich höheren Pyrophosphatgewichte der letzten Tabelle ihre Erklärung finden könnten.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 44, S. 337, (1905.)

Järvinen behauptet, auf folgende Weise richtige Resultate erhalten zu haben:

Er setzte, wie schon einleitend erwähnt, der wenig Ammonsalze enthaltenden Lösung ein Paar Tropfen Lackmoid zu und neutralisierte dieselbe genau. Dann tröpfelte er langsam in dieselbe 20 ccm einer 1 f. Norm. Diammoniumphosphatlösung, die pro Liter 40 ccm 10° „iges (= 5,6 f. Norm.) Ammoniak enthielt. Nachdem sich der größte Teil des Niederschlags grobkrystallinisch als Dimagnesiumammoniumphosphat ausgeschieden hatte, fällte er den Rest ebenso, indem er tropfenweise ungefähr 1%iges Ammoniak hinzufügte, bis die Lösung stark nach Ammoniak roch. Dann erst setzte er 1/3 des Volumens 10%iges Ammoniak hinzu und filtrierte nach zweistündigem Stehen. Der Chlorammoniumgehalt der Lösung betrug meistens 1 g.

Järvinen verwendete bei allen Fällungen Diammoniumphosphat, weil er glaubt, daß es sich in seiner Wirkung von andern phosphorsauren Salzen nicht unterscheide,[1]) Auch enthielt seine Lösung nicht die zur Abscheidung des Magnesiums notwendige Menge von Ammoniak. Statt der nötigen 500 ccm 1 f. Norm. Ammoniak pro 1 1 f. Norm. Diammoniumphosphat, verwendete er bloß 224 ccm, also noch nicht einmal ganz die Hälfte.[2]) Daher war immer wieder eine nachträgliche Fällung mit dem verdünnten 1%igen Ammoniak nötig.

Die Resultate, die er durch seine Fällungsmethode erhielt, wichen durchschnittlich nur um wenige Zehntel Milligramme von dem berechneten Werte ab. Wenn Järvinen einem Flüssigkeitsvolumen von 100 ccm 1 g

---

[1]) Daß er sich dabei in einem Irrtum befand, geht aus den niedergelegten Erörterungen hervor.

[2]) Für den Fall, daß Järvinen eine Norm. Diammoniumphosphatlösung in Bezug auf Phosphorsäure

$$\frac{(NH_4)_2HPO_4}{3} = \frac{132}{3} = 44$$

verwendet haben sollte, hätte er $\frac{1000}{3} = 333{,}3$ ccm 1 f. Norm. NH_3 pro 1 anwenden müssen.

Chlorammonium zusetzte, so war seine Lösung bezügl. des Chlorammoniumgehaltes circa $^1/_5$ f. Norm.; es müßte sich demnach ein Resultat ergeben, das zwischen den Versuchspaaren 49, 50 und 51, 52 (S. pag. 37) steht, d. h. die Pyrophosphatgewichte würden nur um einen unbedeutenden Betrag vom Normalwert abweichen. Als jedoch Järvinen einen Zuschlag von 10 g Ammonchlorid anwandte, erhöhte sich das Resultat um 1,8 mg, eine Bestätigung der Versuche 55 und 56, bei denen ich bei 2 f. Norm. Ammoniumchlorid (= 10,7 g) eine Gewichtserhöhung von 1,6 und 1,8 mg erhielt.

Es können somit auch die Versuche Järvinens zur Widerlegung der zweiten Neubauer'schen These herangezogen werden; denn auch sie entsprechen wenigstens in der ersten Phase deren Forderungen.

Um endlich einwandfrei zu beweisen, daß ein nachträglicher, starker Ammoniakzusatz das Analysenresultat und somit auch den schon einmal ausgefallenen Niederschlag in keiner Weise beeinflußt, wurde die Fällung des Magnesiums wiederum mit der schon bekannten, ammoniakalischen Natriumphosphatlösung bei einem Chlorammoniumzuschlag von stets 1 f. Norm. NH_4Cl vorgenommen; dann setzte ich aber der Lösung soviel Ammoniak zu, daß diese bezüglich des Ammoniakgehaltes die in nachstehender Tabelle angegebene Konzentration hatte. Nach einer halben Stunde wurde jedesmal filtriert.

Es war also bei der Fällung konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. Magnesiumkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Zusatz von $\frac{n}{2}$ ammoniakalischem Natriumphosphat = 30 ccm.
4. Chlorammoniumzusatz = 5,35 g pro 100 ccm = 1 f. n.
5. Zeit, nach der filtriert wurde = $^1/_2$ Stunde.

Variiert wurde die nachträglich zugesetzte Ammoniakmenge.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	Norm.-Konz. in Bezug auf NH_3	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung 1 = 1	in mg	in %
63	10,438	1 f. norm.	0,5525	0,5532	0,5574	+ 0,7	+ 0,1
64	10,377		0,5494	0,5500	0,5574	+ 0,7	+ 0,1
65	10,441	½ f. norm.	0,5527	0,5535	0,5576	+ 0,9	+ 0,1
66	10,445		0,5529	0,5535	0,5574	+ 0,7	+ 0,1
67	10,430	1/10 f. norm.	0,5521	0,5528	0,5575	+ 0,8	+ 0,1
68	10,434		0,5523	0,5527	0,5571	+ 0,4	+ 0,1
69	10,436	0	0,5524	0,5533	0,5576	+ 0,9	+ 0,1
70	10,436		0,5525	0,5530	0,5573	+ 0,5	+ 0,1

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, weichen die Resultate absolut nicht von den früheren, unter den gleichen Umständen gewonnenen, ab. [Vergl. Vers. 53, 54 (pag. 37) mit 63, 64 und 69, 70 (pag. 41)].

Würde auch nur die kleinste Veränderung des Niederschlags eintreten, so müßte wenigstens eine Differenz zwischen den Versuchspaaren 63, 64 und 69, 70 vorhanden sein; denn im ersten Falle wurden 32,5 ccm 5 f. Norm. NH_3, im letzten kein Ammoniak mehr nachträglich zugesetzt.

Die Behauptung, die oben aufgestellt wurde, fand also durch vorstehende Versuche ihre volle Bestätigung.

Dritte Neubauer'sche These.

Dieselbe lautet[1]): „Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschuß und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschuß vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag enthält mehr Magnesiumoxyd als der normalen Zusammensetzung entspricht."

Nach Neubauer soll sich also bei der Fällung des Magnesiums unter diesen Umständen eine gewisse Menge des phosphorsäureärmeren Trimagnesiumphosphats $Mg_3(PO_4)_2$ bilden, wodurch man bekanntlich bei der Magnesiabestimmung zu niedrige Resultate erhält.

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 435.

Auffallender Weise erwähnt Neubauer in obiger These nichts von dem Einfluß der Ammonsalze, obwohl nach derselben die Anwesenheit solcher geradezu erforderlich ist; denn um eine Magnesialösung mit überschüssigem Ammoniakgehalt herstellen zu können, ist selbstverständlich ein vorhergehender Zusatz von Chlorammonium erforderlich, um die Abscheidung von Magnesiumhydroxyd zu verhindern. Handelt es sich also darum, den Einfluß verschiedener Ammoniaküberschüsse auf die Resultate zu ermitteln, so liegt es am nächsten, eine derartige Untersuchung bei konstantem Chlorammoniumgehalt durchzuführen, sodaß also etwaige Unterschiede in den Resultaten lediglich auf den Einfluß der verschiedenen Ammoniakmengen zurückgeführt werden müssen.

Es war nun zunächst durch einige quantitative Vorversuche festzustellen, welche kleinste Menge von Chlorammonium eben noch ausreicht, um bei den einzelnen, für die Magnesiabestimmung in Frage kommenden Ammoniakzusätzen ein Ausfallen von Magnesiumhydroxyd gerade noch zu verhindern. Da zur Abscheidung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat aus 10 ccm einer 1 f. Norm. Magnesiumchloridlösung schon 5 ccm 1 f. Norm. Ammoniak genügen, so mußte der erforderliche Minimalgehalt an Chlorammonium zunächst für genannte Ammoniakmenge festgestellt werden.

Bei allen diesen Versuchen wurden Ammoniak und Chlorammoniumlösung stets in 1 f. Norm. Konzentration verwendet.

Arbeitsweise: 10 ccm einer 1 f. Norm. Magnesiumchloridlösung wurden mit verschiedenen Mengen einer 1 f. Norm. Chlorammoniumlösung versetzt. Nachdem das Ganze mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt war, ließ ich verschiedene Mengen einer 1 f. Norm. Ammoniaklösung tropfenweise zufließen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Bei Zusatz von 5 ccm 1 f. Norm. Ammoniak trat unter Anwendung von 5, 2·5, 1, 0·75 ccm 1 f. Norm. Chlorammonium auf 100 ccm Fällungsvolumen (ent-

sprechend den Konzentrationen 0·05, 0·025, 0·01, 0·0075 in Normalgewichten) keine Fällung ein, erst bei Anwendung von 0,5 ccm 1 f. Norm. NH_4Cl auf 100 ccm Volumen (Konzentration = 0,005), wurde sofort eine deutliche Trübung und nach 10 Minuten ein beträchtlicher Niederschlag von Magnesiumhydroxyd beobachtet. Bei den klar gebliebenen Lösungen traten durch längeres Stehen über Nacht keine Fällungen mehr auf.

2. Auch nach Zusatz von weiteren 5 ccm, also bei 10 ccm 1 f. Norm. Ammoniak, war ein weiteres Ausfallen von Magnesiumhydroxyd nicht mehr bemerkbar. Durch 10 ccm 1 f. Norm. NH_3 konnte also in 100 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung, die bezüglich des Ammoniumchloridgehaltes nur 0,0075 f. normal war, kein Magnesiumhydroxyd mehr abgeschieden werden.

3. Durch Zusatz von weiteren 5 ccm, also bei 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak, trat bei Anwendung von 2,5 und 1,25 ccm 1 f. Norm. Chlorammonium (= 0,025 und 0,0125 Norm. Konzentration) keine Fällung ein, sie wurde jedoch bei Zusatz von 1 ccm 1 f. Norm. NH_4Cl bei einem Volumen von 100 ccm (= 0,01 Norm. Chlorammoniumkonzentration) sofort bemerkbar.

4. Ein Zusatz von 20 ccm 1 f. Norm. Ammoniak bewirkte bei 0,0125 Norm. NH_4Cl eine Fällung von Magnesiumhydroxyd; war jedoch die Lösung bezüglich des Chlorammoniumgehaltes 0,025 f. Norm., so blieb dieselbe klar.

Wenn auch die Feststellung dieser Beziehungen für meine Zwecke schon genügte, so führe ich nebenbei doch noch die übrigen Beobachtungen an, die ich bei den Versuchen nach dieser Richtung hin machte.

Durch Zusatz von 30 ccm 1 f. Norm. NH_3 schien eine Trübung bei einem Gehalt von 0,025 f. Norm. NH_4Cl einzutreten, bei 40 ccm Ammoniak wurde sie bereits recht deutlich. Setzt man endlich 100 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung 5 ccm 1 f. Norm. Chlorammonium zu, so tritt erst nach Zugabe von 70 ccm 1 f. Norm. Ammoniak eine Abscheidung von Magnesiumhydroxyd ein.

Aus sämtlichen Versuchen geht also hervor, daß

bei der von mir gewählten Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$ schon verhältnismäßig geringe Mengen von Chlorammonium genügen, um ein Ausfallen von Magnesiumhydroxyd auch bei Zusatz ganz beträchtlicher Ammoniakmengen zu verhindern.

Nachdem ich nun über diese Verhältnisse Klarheit gewonnen hatte, wurde zunächst eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen ich unter Beibehaltung der gleichen Chlorammoniumkonzentrationen verschiedene Ammoniakmengen bei der Fällung verwandte. Die Magnesiumchloridlösung war bezüglich des Chlorammoniumgehaltes stets 1 f. Norm. Gefällt wurde stets bei einem Volumen von 100 ccm durch tropfenweises Zugeben von 30 ccm $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphat.

Filtrat und Waschwasser wurden auch hier wieder getrennt aufgefangen.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Chlorammoniumzusatz = 5,35 g pro 100 ccm = $\frac{n}{1}$ Norm. Konzentration.
4. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurden die bei der Fällung vorhandenen Ammoniakmengen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	Norm. Konz. in Bezug auf NH_3	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
71	10,440	$^1/_2$ f. norm.	0,5527	0,5558	0,5599	+ 3,2	+ 0,6
72	10,435		0,5524	0,5561	0,5604	+ 3,7	+ 0,7
73	10,426	1 f. norm.	0,5518	0,5561	0,5610	+ 4,3	+ 0,8
74	10,427		0,5519	0,5561	0,5609	+ 4,2	+ 0,8
75	10,470	2 f. norm.	0,5537	0,5606	0,5637	+ 7,0	+ 1,2
76	10,421		0,5517	0,5582	0,5633	+ 6,6	+ 1,2

Durch vorstehende Versuche ist also bewiesen, daß auch die dritte Neubauer'sche These der experimentellen

Prüfung nicht Stand zu halten vermag. Sämtliche Pyrophosphatgewichte sind nicht zu niedrig, wie man nach Neubauer hätte erwarten müssen, sondern zu hoch ausgefallen. Der Niederschlag hat also in keiner Weise „mehr Magnesiumoxyd enthalten als der normalen Zusammensetzung entspricht", sondern weniger, d. h. es hatte sich nicht Trimagnesiumphosphat, sondern eine geringe Menge von Monomagnesiumammoniumphosphat gebildet. Die Tollens'sche Reaktion trat daher auch in keinem Falle ein. Weiter geht aus vorstehen der Tabelle klar hervor, daß mit steigendem Ammoniakgehalt die Pyrophosphatgewichte zunehmen, und zwar beträgt die Gewichtsdifferenz, die einzig und allein durch den verschiedenen Ammoniakgehalt hervorgerufen wurde (eine andere Bedingung wurde nicht geändert), 3 mg. (S. Vers. 71, 72 und 75, 76 pag. 44). Es trat also gerade das Gegenteil von dem ein, was Neubauer behauptet hat; denn wenn seine Aufstellungen richtig wären, hätten mit steigendem Ammoniakgehalt die Pyrophosphatgewichte nicht zu-, sondern abnehmen müssen.

Auch noch in anderer Weise läßt sich die dritte Neubauer'sche These widerlegen. Man könnte leicht einwenden, daß bei vorstehenden Versuchen das Steigen der Pyrophosphatgewichte innerhalb der Versuchsreihe lediglich auf den Einfluß des Chlorammoniums zurückzuführen sei, der sich in solch auffallender Weise geltend mache, daß sich der Einfluß des Ammoniaks nicht erkennen lasse. Neubauer drückt sich bekanntlich ganz allgemein aus, indem er die Bildung von Trimagnesiumphosphat nur von einem Magnesiumsalz- und von einem Ammoniaküberschuß bei der Abscheidung des Magnesiums abhängig macht. Die Anwesenheit von Chlorammonium hat er nicht gefordert. Auch dieser Fall wurde berücksichtigt.

Wenn man die Fällung des Magnesiums mit einer ammoniakalischen Natriumphosphatlösung vornimmt, die mehr Ammoniak enthält als zur Bildung von Dimagnesiumammoniumphosphat notwendig ist, so wird ebenfalls der dritten Neubauer'schen These genügt; denn läßt man

diese ammoniakalische Natriumphosphatlösung zu einer Magnesiumchloridlösung tropfen, so entsteht der Niederschlag bei „Magnesiumsalzüberschuß, und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschuß vorhanden". Setzt man der Natriumphosphatlösung nicht allzugroße Mengen von Ammoniak zu, verwendet man vielmehr höchstens die doppelte oder dreifach theoretisch nötige Menge, so ist infolge der großen Verdünnung desselben und der raschen Abscheidung des Magnesiums, die ja bekanntlich bei Abwesenheit von Ammonsalzen ganz plötzlich geschieht, ein Ausfallen von Magnesiumhydroxyd nicht leicht zu befürchten.

Es wurden daher zu 100 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung 30 ccm einer $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphatlösung zugegeben, die wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, verschiedene Ammoniakmengen enthielten.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen: V = 100 ccm.
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurde der Ammoiakzusatz zur Natriumphosphatlösung.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_3 Menge der Na_2HPO_4-Lösung zugesetzt	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm.-Lösung i = 1	in mg	in %
33*)	10,444	1 × 5ccm $\frac{n}{1}$	0,5529	0,5481	0,5520	— 4,7	— 0,9
34*)	10,419		0,5515	0,5465	0,5517	— 5,0	— 0,9
77	10,427	2 × 5ccm $\frac{n}{1}$	0,5519	0,5475	0,5524	— 4,3	— 0,8
78	10,398		0,5504	0,5460	0,5525	— 4,2	— 0,9
79	10,429	3 × 5ccm $\frac{n}{1}$	0,5519	0,5480	0,5527	— 4,0	— 0,9
80	10,428		0,5519	0,5477	0,5524	— 4,3	— 0,8

Auch aus diesen Versuchen erkennt man, daß mit steigendem Ammoniakgehalt in geringem Grade eine

*) Uebernommen aus der Tabelle pag. 33.

Gewichtszunahme stattfand; jedenfalls ist keine Gewichtsabnahme bemerkbar, die nach Neubauer hätte eintreten müssen. Die im allgemeinen zu niedern Pyrophosphatgewichte sind selbstverständlich auf die besonderen Fällungsbedingungen zurückzuführen (Magnesiumsalzüberschuß und Phosphorsäuremangel.)

Also auch in diesem Falle hat die dritte Neubauersche These keine Gültigkeit.

Daß auch bei Anwesenheit von Chlorammonium eine solche ammoniakalische Natriumphosphatlösung je nach dem Ammoniakgehalt ein verschiedenes Resultat bedingt, geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Die Magnesiumchloridlösung war bezüglich des Chlorammoniumgehaltes stets $^1/_2$ f. norm. Im Uebrigen wurde die Fällung wie bei den vorhergehenden Versuchen vorgenommen.

Bei der Fällung war also wiederum konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. $MgCl_2$-Konzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Chlorammoniumzusatz = 2,67 g pro 100 ccm = $\frac{n}{2}$
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurde der Ammoniakzusatz zur Natriumphosphatlösung.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_3 Menge der Na_2HPO_4-Lösung zugesetzt	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
51*)	10,436	1×5ccm $\frac{n}{1}$	0,5524	0,5525	0,5568	+ 0,1	0,0
52*)	10,443		0,5528	0,5528	0,5568	+ 0,1	0,0
81	10,432	2×5ccm $\frac{n}{1}$	0,5522	0,5553	0,5599	+ 3,2	+ 0,6
82	10,437		0,5525	0,5552	0,5595	+ 2,8	+ 0,5
83	10,435	3×5ccm $\frac{n}{1}$	0,5524	0,5555	0,5599	+ 3,2	+ 0,6
84	10,442		0,5528	0,5561	0,5601	+ 3,4	+ 0,6

Auch hier geht mit steigendem Ammoniakgehalt die Bildung von Mono- und nicht von Trimagnesiumphosphat einher. Die Gewichtszunahme, die lediglich

*) Der Tabelle entnommen auf pag. 37.

auf die stärkere Ammoniakkonzentration zurückzuführen ist, beträgt rund 3 mg.

Durch das angeführte Analysenmaterial glaube ich nun zur Genüge bewiesen zu haben, daß auch die dritte Neubauer'sche These keine Gültigkeit hat, gleichgültig, ob man die Anwesenheit von Chlorammonium bei der Fällung des Magnesiums voraussetzt oder nicht.

Es erübrigt nun noch die Ausführungen Neubauers,[1]) die zur Begründung seiner Thesen dienen sollen, kurz einer Kritik zu unterziehen.

Obwohl Neubauer in seiner dritten These neben dem Phosphorsäuremangel bei der Fällung des Magnesiums hauptsächlich Ammoniaküberschuß zur Bildung des Trimagnesiumphosphats verlangt, so betont er doch weiter unten, daß vor allem das langsame Zugeben des Natriumphosphats das Ausfallen eines magnesiumoxydreicheren Niederschlags bedinge; der nach ihm nötige Ammoniaküberschuß findet hier keine Erwähnung. Nach seiner zweiten These müßte aber gerade durch das tropfenweise Zugeben des Natriumphosphats, wenn also kein Ammoniaküberschuß oder gar Ammoniakmangel vorliegt, ein normaler Niederschlag entstehen. Nach seinen Thesen ist das tropfenweise Zugeben des Natriumphosphats zur Bildung von Trimagnesiumphosphat absolut nicht von Bedeutung, sondern nur in Verbindung mit Ammoniaküberschuß. Neubauer verfährt daher sehr inkonsequent, wenn er an der einen Stelle das Ausfallen von Trimagnesiumphosphat auf den Ammoniaküberschuß, an der andern auf das langsame Zugeben des Natriumphosphats zurückführt; er setzt sich ja im letzten Falle in direkten Widerspruch mit seiner zweiten These.

Ganz richtig hebt ferner Neubauer den Einfluß der Ammonsalze hervor. Er sagt: „Je mehr Ammonsalz zugegen ist, mit desto weniger Magnesiumoxyd be-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 435.

gnügt sich die ausfallende Phosphorsäure", d. h. desto mehr Monomagnesiumammoniumphosphat muß sich bilden, das immer ein zu hohes Glühprodukt liefert. Vergleicht man aber dazu seine Beleganalysen, so findet man, daß er im allgemeinen zu niedere[1]) Resultate erhalten hat, während doch nach seiner Auffassung gerade das Gegenteil hätte eintreten müssen. Und in den beiden Fällen, in denen die Pyrophosphatgewichte den Normalwert wirklich übersteigen, ist auch gerade wieder das Gegenteil von dem der Fall, was man hätte erwarten müssen. Vermehrung des Chlorammoniumzusatzes soll eine Erhöhung des Resultats hervorrufen. Nun beträgt aber nach Neubauer bei einem Chlorammoniumzusatz von 2 g die Gewichtserhöhung 1,0 mg, während sie dagegen bei einem Chlorammoniumzusatz von 6 g merkwürdiger Weise nur 0,1 mg ausmacht. Neubauer übergeht vollständig diese Widersprüche. Sie lassen sich aber möglicherweise dahin erklären, daß durch ein unbewußt schnelleres oder langsameres Zugeben des Ammoniaks bei der Fällung des Magnesiums solche Gewichtsschwankungen verursacht wurden; denn wie eminent wichtig unter völliger Beibehaltung der übrigen Fällungsbedingungen ein langsames oder rasches Zusetzen von Ammoniak ist, geht aus dem Vergleich der Versuche 11 und 12 pag. 22 mit 21 und 22 pag. 25 hervor. Während ich in dem ersten Fall, also bei tropfenweisem Zugeben des Ammoniaks, Pyrophosphatgewichte erhielt, die den Normalwert kaum erreichten, überstiegen sie bei den zuletzt angeführten Versuchen denselben um rund 8 mg. Solche Umstände könnten, wie bemerkt, vielleicht auch bei den Neubauer'schen Versuchen mitgewirkt haben. Immerhin ist es recht unwahrscheinlich, daß durch Verlangsamung des Fällungstempos derart abnorme, mit seiner eigenen Theorie in offenem Widerspruch stehende Zahlen erhalten werden.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 437. (Na_2HPO_4 zur sauren Lösung mit Ammoniak gefällt.) Genau genommen, sollte diese Versuchsreihe eine Bestätigung seiner 1. These bilden, wonach mit steigendem Ammonsalz-Gehalt bei Magnesiumbestimmungen höhere Resultate erzielt werden müssen.

Auch ist es ganz ausgeschlossen, daß man durch anhaltendes, langes Glühen das Resultat so bedeutend herabdrücken, d. h. eine größere Menge überschüssiger Phosphorsäure verflüchtigen kann. Wenn man nach halbstündigem Glühen vor dem Gebläse keine Annäherung an den Normalwert erreicht hat, so kann man durch weiteres Glühen das Pyrophosphatgewicht nur um wenige Zehntel Milligramme herabdrücken, die aber für das Gesamtresultat vollständig belanglos sind. Dieselbe Beobachtung machte auch Järvinen[1]). Um richtige Resultate zu erhalten, muß eben die Bildung von Monomagnesium- ebensogut, wie diejenige von Trimagnesiumphosphat verhindert werden, und man verlasse sich niemals darauf, die überschüssige Phosphorsäure vor dem Gebläse vollständig vertreiben zu können. Es wird dies meistens nur in ganz geringem Grade möglich sein.

Die Beleganalysen[2]) endlich, die Neubauer selbst für seine dritte These anführt, sprechen zwar für deren Richtigkeit, indem Neubauer in allen Fällen zu niedere Resultate erhalten hat. Jedoch führte eine Nachprüfung meinerseits zu ganz entgegengesetzten Ergebnissen.

Arbeitsweise: Gefällt wurde in der Weise, daß ich zu 100 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung, die verschiedene Mengen (siehe nachstehende Tabelle) von Chlorammonium enthielt, bezüglich des Ammoniakgehaltes aber stets 1 f. Norm. war, 30 ccm einer $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphatlösung tropfenweise zugab.

Filtrat und Waschwasser wurden wieder getrennt aufgefangen.

Ich möchte hier noch nebenbei hervorheben, daß diese Fällungsmethode, die ja zur Zeit allgemein zur Magnesiabestimmung angewandt wird, durchaus nicht zu empfehlen ist. Die Waschwässer zeigten solche Trübungen, wie sie bei keiner andern Fällungsmethode bemerkt wurden. Außerdem war der Niederschlag so feinkrystallinisch, daß er auch nach längerem Stehen

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 44, S. 337, (1905).
[2]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, pag. 437. (Fällung aus ammoniakal. Lösung mit Natriumphosph atlösung.)

außerordentlich langsam filtrierte. Die starken Trübungen in den Waschwässern sind sicherlich auch darauf zurückzuführen, daß geringe Mengen dieses feinkrystallinischen Niederschlags durch das Filter gerissen wurden.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. $MgCl_2$-Konzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Ammoniakkonzentration = $\frac{n}{1}$
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurden die NH_4Cl-Zuschläge.
(5,35 g NH_4Cl pro 100 ccm = Norm. Concentration.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_4Cl-Zuschlag in g	$Mg.P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
85	10,432	$^1/_5 \times 5{,}35$	0,5522	0,5518	0,5563	— 0,4	— 0,1
86	10,433		0,5523	0,5520	0,5565	— 0,2	— 0,05
87	10,429	$^1/_2 \times 5{,}35$	0,5520	0,5548	0,5595	+ 2,8	+ 0,5
88	10,430		0,5521	0,5547	0,5594	+ 2,7	+ 0,4
73*)	10,426	$1 \times 5{,}35$	0,5518	0,5561	0,5610	+ 4,3	+ 0,8
74*)	10,427		0,5519	0,5561	0,5609	+ 4,2	+ 0,8
89	10,437	$3 \times 5{,}35$	0,5525	0,5584	0,5627	+ 6,0	+ 1,1
90	10,437		0,5525	0,5588	0,5631	+ 6,4	+ 1,2

Aus vorstehenden Versuchen ist ersichtlich, daß nur bei ganz geringen Chlorammonium-Zuschlägen die Pyrophosphatgewichte etwas unter den Normalwert sanken (S. Vers. 85 und 86). Der Chlorammoniumgehalt war aber nach meinen oben dargelegten Beobachtungen schon an der untersten, möglichen Grenze angelangt. Eine weitere Verminderung hätte ein Ausfallen von Magnesiumhydroxyd verursacht. Mit zunehmendem Chlorammoniumgehalt war aber stets eine Gewichtszunahme der Glühprodukte verbunden; die

*) Aus Tabelle auf S. 44 übernommen.

Pyrophosphatgewichte sind daher stets von der bei der Fällung vorhandenen Chlorammoniummenge abhängig. Zu demselben Resultat gelangten auch Gooch und Austin[1]), Järvinen[2]) und Nerl[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 20, S. 125, (1899.)
[2]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 44, S. 335, (1905.)
[3]) Inauguraldissertation in Vorbereitung.

III. Abscheidung des Magnesiums unter Anwendung von Phosphorsalz.

(Fällung nach Gooch und Austin.[1])

Neben Neubauer haben sich besonders Gooch und Austin mit Magnesiabestimmungen beschäftigt. Auch diese kamen ganz unabhängig von Neubauer zu dem Resultat, daß die schwankenden Pyrophosphatgewichte unzweifelhaft auf das Mitausfallen wechselnder Mengen von Monomagnesiumammonium- bezw. Trimagnesiumphosphat zurückzuführen sind. Diese Uebereinstimmung mit den Neubauer'schen Feststellungen sprechen offenbar für die Richtigkeit dieser Theorie. Jedoch gehen in andern Punkten die Ansichten genannter Autoren auseinander. Namentlich legen Gooch und Austin der Gegenwart des Chlorammoniums bei der Fällung des Magnesiums eine viel größere Bedeutung bei als Neubauer. Während erstere hervorheben, der Einfluß des Chlorammoniums sei zwecks Gewinnung richtiger Resultate völlig auszuschalten, — denn man erhalte um so größere Plusfehler, je mehr Chlorammonium bei der Fällung des Magnesiums vorhanden sei[2]) — sagt im Gegensatz zu diesen Neubauer, daß die Anwesenheit einer gewissen Menge von Ammonsalzen für die Genauigkeit der Resultate unerläßlich sei.[3]) Ich erachtete es daher für notwendig, auch die Untersuchungen von Gooch und Austin einer Nachprüfung zu unterziehen.

Um mich ihnen vollständig anzupassen, führte ich sämtliche Versuche mit Phosphorsalz aus, das Gooch und Austin ausschließlich verwendet haben. Ich konnte somit auch ermitteln, ob es gleichgültig ist, Natriumphosphat oder ein anderes, phosphorsaures Salz bei der Abscheidung des Magnesiums zu verwenden.

Es kam nun zunächst für mich in Betracht, die Bedingungen festzustellen, unter denen im reinen Fall, also bei Abwesenheit von Chlorammonium, ein brauchbares Analysenresultat gewonnen wird. Gooch und

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 20, S. 121, (1899.)
[2]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 20, S. 125, 1899.)
[3]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, S. 439.

Austin sprechen sich über die Fällungsbedingungen, insbesondere über die Art der Zugabe der Fällungsmittel, nicht näher aus. Da mir aus früheren Beobachtungen bekannt war, daß es absolut nicht gleichgültig ist, ob man die Fällungsreagentien langsam oder schnell zugibt, so war ich gezwungen, einige Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen.

Arbeitsweise: Im ersten Fall wurden zu 100 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung tropfenweise 30 ccm einer $^1/_2$ f. Norm. Phosphorsalzlösung und darauf tropfenweise 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak zugegeben; im zweiten Falle setzte ich das Phosphorsalz auf einen Guß, die entsprechende Menge von Ammoniak wieder langsam zu, und im dritten Falle wurden beide Reagentien, natürlich nacheinander, auf einen Guß zugefügt.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumammoniumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Ammoniakzusatz = 15 ccm
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurde die Art der Zugabe der Fällungsreagentien.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567		Bemerkungen
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %	
91	10,427	0,5519	0,5513	0,5562	— 0,5	— 0,1	$NaNH_4HPO_4$ u. NH_3 tropfenweise zugesetzt.
92	10,398	0,5504	0,5500	0,5565	— 0,2	—0,05	
93	10,431	0,5522	0,5519	0,5565	— 0,2	—0,05	$NaNH_4HPO_4$ a. einen Guß, NH_3 tropfenweise zuges.
94	10,427	0,5519	0,5513	0,5562	— 0,5	— 0,1	
95	10,425	0,5518	0,5530	0,5579	+ 1,2	+ 0,2	NH_4NaHPO_4 und NH_3 auf einen Guß zugesetzt.
96	10,427	0,5519	0,5533	0,5681	+ 1,4	+ 0,3	

Es hat sich also gezeigt, daß es vollständig gleichgültig ist, wie man das Phosphorsalz zugibt; denn die Pyrophosphatgewichte differieren bei den Versuchen

91—94 nur um ein geringes von dem Normalwert. Dagegen machte sich bei dem letzten Versuchspaar sofort wieder der schnelle Zusatz des Ammoniaks in einer Erhöhung der Pyrophosphatgewichte bemerkbar. (Differenz = 1,3 mg = 0,2% gegen den Normalwert.) Allerdings konnte hier die Gewichtszunahme nicht so bedeutend sein, wie bei den analogen Fällen mit Natriumphosphat (S. Vers. 21 und 22 pag. 25, Differenz = 7,7 mg = 1,3%), da ja schon vor dem Zugeben des Ammoniaks der grösste Teil des Magnesiums als Dimagnesiumammoniumphosphat ausgefallen war und nur noch der Rest denselben Bedingungen wie die ganze Masse des Magnesiums bei Versuch 21 und 22 unterlag. Es hat sich aber gezeigt, daß man bei Anwendung dieser Fällungsmethode recht brauchbare Resultate erhalten kann. Bei den folgenden Versuchen wurde daher das Phosphorsalz stets auf einen Guß und dann das Ammoniak tropfenweise zugegeben.

Um festzustellen, ob eine successive Steigerung des Chlorammoniumgehaltes eine stete Zunahme der Pyrophosphatgewichte bei der Fällung des Magnesiums verursacht, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Arbeitsweise: 100 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung, die, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, verschiedene Mengen von Chlorammonium enthielten, wurden mit 30 ccm einer $^1/_2$ f. Norm. Phosphorsalzlösung und nach dem Absitzen des Niederschlags mit 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak tropfenweise versetzt. Nach dem Absitzen des Niederschlags wurde sofort filtriert. Bei stärkeren Chlorammoniumzuschlägen reichten 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak zur vollständigen Abscheidung des Magnesiums nicht mehr aus. In den Filtraten trat auf erneuten Zusatz von Ammoniak immer wieder eine Nachfällung auf; es mußte daher bei den Versuchen 103—106 eine Restbestimmung vorgenommen werden.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Phosphorsalzzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$

4. Ammoniakzusatz = 15 ccm $\frac{n}{1}$
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 10 Minuten.
6. Variiert wurden die Chlorammoniumzuschläge.

(5,35 g NH_4Cl pro 100 ccm = Norm. Konzentration.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_4Cl-Zuschlag in g	$Mg_2P_2O_7$ in g					Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden					
				Hauptfällung	Nachfällung mg	Summe	Reduziert auf 10 ccm Normal-Lösung i = i	in mg	in %
93*)	10,431	—	0,5522	0,5519	—	0,5519	0,5505	— 0,2	— 0,05
94*)	10,427		0,5519	0,5513		0,5513	0,5502	— 0,5	— 0,1
97	10,429	1×5,35	0,5520	0,5571	—	0,5571	0,5618	+ 5,1	+ 0,9
98	10,438		0,5525	0,5574		0,5574	0,5617	+ 5,0	+ 0,9
99	10,449	2×5,35	0,5531	0,5609	Schwache Trübung im Filtrat	0,5609	0,5646	+ 7,9	+ 1,4
100	10,431		0,5521	0,5601		0,5601	0,5648	+ 8,1	+ 1,4
101	10,434	3×5,35	0,5523	0,5662	Starke Trübung im Filtrat	0,5662	0,5707	+ 14,0	+ 2,5
102	10,436		0,5524	0,5664		0,5664	0,5708	+ 14,1	+ 2,5
103	10,431	4×5,35	0,5522	0,5721	6,3	0,5784	0,5832	+ 26,5	+ 4,8
104	10,448		0,5530	0,5720	6,9	0,5789	0,5828	+ 26,1	+ 4,7
105	10,428	5×5,35	0,5520	0,5652	13,2	0,5784	0,5834	+ 26,7	+ 4,8
106	10,432		0,5522	0,5650	14,0	0,5790	0,5838	+ 27,1	+ 4,8

*) Uebernommen aus Tabelle pag. 54.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, stimmen also meine Ergebnisse vollständig mit den Resultaten von Gooch und Austin überein. Bei Abwesenheit von Chlorammonium (Vers. 93 und 94) erhält man richtige Resultate; durch jeden Zusatz von Chlorammonium

wird der Normalwert überschritten, und die Plusfehler vergrößern sich successive mit der Menge derselben, sodaß bei einer Lösung, die bezügl. des Gehaltes an Ammoniumchlorid 5 f. Norm. ist, der prozentuale Bestimmungsfehler 4,8% beträgt (S. Vers. 105 und 106.)

Endlich war es für mich von Interesse zu ermitteln, ob sich eine ammoniakalische Phosphorsalzlösung zur Magnesiabestimmung bei Gegenwart von Chlorammonium mit demselben Vorteil verwenden ließe, wie die schon erwähnte, ammoniakalische Natriumphosphatlösung, ob sich also die Ansicht Järvinens bestätige, daß es vollständig gleichgültig sein müsse, welches Phosphat zur Abscheidung des Magnesiums verwendet werde. Theoretisch läst sich ja auch ohne weiteres kein Grund finden, um anzunehmen, daß ein Unterschied unter den einzelnen Salzen vorhanden sei; denn wie Järvinen[1]) richtig bemerkt, nehmen ja die Salze als solche nicht an der Reaktion teil, sondern sind in gleicher Weise in Jonen gespalten, von welchen eigentlich nur das Phosphorsäure-Jon in Betracht kommt.

Um nun experimentell die Frage zu entscheiden, wurde ebenso, wie schon oben besprochen, einer $^1/_2$ f. Norm. Phosphorsalzlösung gerade soviel Ammoniak zugesetzt, als zur Fällung des Magnesiums notwendig war, d. h. es wurden genau dieselben Bedingungen innegehalten, wie bei den Versuchen 33—44 (pag. 33), resp. 45—62 (pag. 37), die zur Prüfung der zweiten Neubauer'schen These dienten; statt Natriumphosphat kam nur Phosphorsalz zur Verwendung. Durch direkten Vergleich der Resultate konnte daher der Unterschied zwischen beiden Salzen festgestellt werden.

Bei größeren Chlorammoniumzuschlägen mußte auch hier, gerade so wie oben, eine Restbestimmung im Filtrat vorgenommen werden; denn die vorhandene Ammoniakmenge reichte zur vollständigen Abscheidung des Magnesiums nicht aus. Kurze Zeit nach dem Absitzen des Niederschlags wurde filtriert.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 44, S. 342 (1905.)

2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Ammoniakal. Phosphorsalzzusatz = 30 ccm $\frac{n}{10}$
4. Zeit, nach der filtriert wurde = 10 Minuten.

Variiert wurden die Chlorammoniumzuschläge. (5,35 g NH_4Cl pro 100 ccm = Norm. Konzentration.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_4Cl-Zuschlag in g	$Mg_2P_2O_7$ in g					Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden			Reduziert auf 10 ccm Norm.-Lösung i = 1	in mg	in %
				Hauptfällung	Nachfällung mg	Summe			
107	10,429	—	0,5520	0,5493	—	0,5493	0,5540	— 2,7	— 0,5
108	10,429		0,5520	0,5493		0,5493	0,5540	— 2,7	— 0,5
109	10,435	1×5,35	0,5524	0,5532	—	0,5532	0,5576	+ 0,9	+ 0,2
110	10,453		0,5533	0,5547		0,5547	0,5581	+ 1,4	+ 0,3
111	10,462	2×5,35	0,5538	0,5561	1,5	0,5576	0,5603	+ 3,9	+ 0,7
112	10,439		0,5526	0,5548	1,3	0,5561	0,5602	+ 3,6	+ 0,6
113	10,455	3×5,35	0,5534	0,5586	1,6	0,5602	0,5636	+ 6,9	+ 1,2
114	10,446		0,5530	0,5576	2,1	0,5597	0,5635	+ 6,8	+ 1,2
115	10,444	4×5,35	0,5529	0,5496	10,4	0,5600	0,5640	+ 7,3	+ 1,3
116	10,418		0,5515	0,5494	9,0	0,5584	0,5638	+ 7,1	+ 1,3
117	10,421	5×5,35	0,5516	0,5472	12,4	0,5596	0,5648	+ 8,1	+ 1,4
118	10,443		0,5527	0,5455	15,6	0,5611	0,5651	+ 8,4	+ 1,5

Wie vorstehende Versuche zeigen, hat sich also die Ansicht Järvinens nicht bestätigt. Es wurden durchgängig höhere Resultate erzielt, wie bei der Fällung mit ammoniakalischem Natriumphosphat (S. Versuche 45—62 pag. 37.)

Schon im reinen Falle, also bei Abwesenheit von Chlorammonium, betrug der Unterschied 2 mg (Vergl. Vers. 33 und 34 pag. 33 mit 107 und 108 pag. 58), ebenso noch bei den Fällungen, die bezügl. des Chlorammoniumgehaltes 1 f. und 2 f. Norm. waren. Bei den übrigen Versuchen betrug die Differenz circa 4 mg.

Bei Abwesenheit von Chlorammonium (S. Vers. 107 und 108) trat auch hier, gerade so wie oben, die Tollens'sche Reaktion ein. Es hatte sich also auch hier etwas Trimagnesiumphosphat gebildet. Im allgemeinen ist aber bei Verwendung von Phosphorsalz eine größere Tendenz zur Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat vorhanden als bei Benützung von Natriumphosphat. Aus diesem Grunde ist auch die Fällung des Magnesiums bei Gegenwart von Chlorammonium mit ammoniakalischem Phosphorsalz weniger zu empfehlen.

IV. Fällungen bei höherer Temperatur.

Von Gooch und Austin[1]) wurde besonders die Fällung nach Gibbs bei höherer Temperatur empfohlen, da bei dieser der Einfluß der Ammonsalze weniger zur Geltung käme. Ueber die näheren Fällungsbedingungen ist schon einleitend berichtet. Järvinen erhielt nach dieser Fällungsmethode zu hohe Resultate[2]), er arbeitete aber stets mit Diammoniumphosphat. Da ich glaubte, daß vielleicht darauf die zu hohen Resultate zurückzuführen seien, verwendete ich, um den Fehler vielleicht ausgleichen zu können, zur Fällung Dinatriumphosphat.

Arbeitsweise: 100 ccm einer $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung, die, wie die Tabelle zeigt, verschiedene Mengen von Chlorammonium enthielten, wurden zum Kochen erhitzt, sodann mit 30 ccm einer $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphatlösung versetzt. Zu der heißen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 20, S. 135, (1899.)
[2]) Zeitschr. f. analyt. Ch. 44, S. 335, (1905.)

Lösung fügte ich dann langsam $^1/_3$ des Volumens 5,6 f. Norm. (=10%iges) Ammoniak hinzu.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen: V = 100 ccm.
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Ammoniakzusatz = 43 ccm 5,6 n.
5. Zeit, nach der filtriert wurde = $^1/_2$ Stunde.

Variiert wurden die Chlorammoniumzuschläge. (5,35 g NH_4Cl pro 100 ccm = Norm. Konzentration.)

Nr.*)	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NH_4Cl-Zuschlag in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
119	10,445	$^1/_2 \times 5{,}35$	0,5607	0,5643	0,5603	+ 3,6	+ 0,6
120	10,439		0,5604	0,5640	0,5603	+ 3,6	+ 0,6
121	10,425	$1 \times 5{,}35$	0,5597	0,5642	0,5613	+ 4,6	+ 0,8
122	10,443		0,5606	0,5649	0,5610	+ 4,3	+ 0,8
123	10,460	$2 \times 5{,}35$	0,5615	0,5666	0,5618	+ 5,1	+ 0,9
124	10,454		0,5612	0,5665	0,5620	+ 5,3	+ 1,0

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, sind die Resultate trotz Verwendung von Natriumphosphat zu hoch, wenn auch der Einfluß der verschiedenen Mengen von Ammonchlorid weniger zur Geltung kam.

Die Differenzen der Grenzwerte betrugen nicht ganz 2 mg. (Vergl. Vers. 119 und 120 mit 123 u. 124.) Der Einfluß der Ammonsalze läßt sich also auch auf diese Weise nicht beseitigen, wenn er auch etwas zurückgedrängt wird.

Bei höheren Temperaturen zu fällen, halte ich daher für unvorteilhaft, da die Fällungsmethode kompliziert statt vereinfacht wird. Schließlich lassen die Resultate doch noch zu wünschen übrig.

*) Für die Vers. 119—124 wurde eine $MgCl_2$-Lösung vom spezif. Gewicht 1,0369 und vom Index i = 0,9997 verwendet.

V. Theoretische Erörterungen.

An die in den letzten Abschnitten gewonnenen Resultate lassen zich einige theoretische Erörterungen knüpfen, die wohl dazu geeignet sein dürften, unsere Anschauungsweise über die Vorgänge bei der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats zu klären, zumal gerade diese Seite des behandelten Gebiets noch der Ergänzung, bezw. der Berichtigung bedarf.

Als Neubauer seine zweite These aufstellte, ließ er sich wohl von der Erwägung leiten, daß die Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat ausgeschlossen sei, sofern die Abscheidung des Magnesiums bei Abwesenheit eines Ammoniaküberschusses stattfinde; denn zur Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat $Mg\begin{matrix}(NH_4)_2(PO_4)_1\\(NH_4)_2(PO_4)_1\end{matrix}$ ist bei Aufwendung der gleichen Phosphorsäuremenge gerade noch einmal soviel Ammoniak erforderlich als bei der Bildung von Dimagnesiumammoniumphosphat $Mg(NH_4)_1(PO_4)_1$. Es war daher theoretisch wohl nicht leicht anzunehmen, daß bei tropfenweisem Zusatz von Natriumphosphat auch Monomagnesiumammoniumphosphat ausfallen könne, wenn bei der Abscheidung des Magnesiums höchstens die zur Bildung von Dimagnesiumammoniumphosphat notwendige Ammoniakmenge vorhanden ist. Vielmehr war unter genannten Fällungsbedingungen zu befürchten, daß sich eine gewisse Menge von Trimagnesiumphosphat bilden könne; denn infolge der geringen Jonisation und der damit zusammenhängenden, geringen Reaktionsfähigkeit des unter Vermeidung jeglichen Ueberschusses zur Verwendung gelangenden Ammoniaks war vorauszusehen, daß nicht genügend NH_4-Jonen zur Bildung des Dimagnesiumammoniumphosphats zur Verfügung stehen, daß vielmehr in geringer Menge das ammoniakfreie Trimagnesiumphosphat zur Abscheidung gelangt. Tatsächlich tritt auch Trimagnesiumphosphatbildung ein, wie experimentell durch die Versuche 33 und 34 pag. 33, 45—48 pag. 37, 85 und 86 pag. 51 festgestellt wurde. (Niedrige Resultate und Tollens'sche Reaktion.) Es ist daher für alle Magnesiabestimmungen festzuhalten, daß

bei tropfenweisem Zusatz irgend eines Phosphats, also bei Phosphorsäuremangel, die Tendenz zur Bildung von Trimagnesiumphosphat vorhanden ist. Nun wurden aber bei den Versuchen 37—44 pag. 33, resp. 51—62 pag. 37, trotz dieses Mangels an Phosphorsäure und freiem Ammoniak durch größere Chlorammoniumzuschläge zu hohe Resultate erzielt. Zur Erklärung dieser Erscheinung ist zu beachten, daß Chlorammonium in Lösung sehr stark ionisiert ist. Daraus geht hervor, daß die Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat vor allem auf die Gegenwart von NH_4-Jonen zurückzuführen ist, und zwar ist dieselbe umso größer, je mehr NH_4-Jonen bei der Fällung des Magnesiums vorhanden waren, wie durch genannte Versuche bewiesen ist. Auch diese Tatsache ist für alle Magnesiabestimmungen neben der schon genannten Bildung von Trimagnesiumphosphat bei Phosphorsäuremangel von ausschlaggebender Bedeutung und läßt sich stets verfolgen. Nur von diesen beiden Reaktionsvorgängen wird jedes Analysenresultat bei der Magnesiabestimmung beherrscht. Indem nun die beiden miteinander in Konkurrenz treten, wird man richtige, zu hohe oder zu niedrige Resultate erhalten. In dieser Weise erklären sich die Versuche 33—44 pag. 33, resp. 45—62 pag. 37. War die Lösung bezüglich des Chlorammoniumgehaltes circa 1 f. normal, so erhielt ich richtige Resultate, weil ungefähr eine gleich starke Tendenz zur Bildung von Tri- resp. von Monomagnesiumammoniumphosphat vorlag. Es resultierte dann das normale Dimagnesiumammoniumphosphat. Wurde aber das Gleichgewicht durch Zusatz von mehr oder weniger Chlorammonium verschoben, so erhielt ich dementsprechend zu hohe oder zu niedere Resultate.

Da bekanntlich Ammoniak in Lösung sehr wenig ionisiert ist, so müssen zwecks einer reichlicheren Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat unverhältnismäßig große Ammoniakmengen zur Anwendung kommen (Vergl. Vers. 23 und 24 pag. 25 mit Vers. 25 und 26 pag. 26), während derselbe Effekt schon durch

einen geringen Zusatz von Chlorammonium erzielt wird. Ueberhaupt erklärt sich die bedeutende, graduelle Verschiedenheit in der Wirkungsweise des Ammoniaks und Chlorammoniums hinreichend aus deren verschiedenem Dissociationsgrad, was von den früheren Autoren augenscheinlich nicht genügend beachtet wurde.

Aus demselben Grunde ist es auch nicht gleichgültig, welches phosphorsaure Salz man zur Abscheidung des Magnesiums verwendet; denn durch Anwendung eines ammoniumhaltigen Salzes wird naturgemäß die Konzentration der NH_4-Jonen erhöht und damit die Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat begünstigt, was sich aus dem Vergleich der Versuche 33—44 pag. 33 mit 107—118 pag. 58 ohne weiteres ergibt.

Haben sich die Neubauer'schen Thesen auf Grund des von mir beigebrachten, experimentellen Materials zum großen Teil als unzutreffend erwiesen, so liegt offenbar das Bedürfnis vor, die bei der Fällung des Magnesiumammmoniumphosphats auftretenden Erscheinungen unter allgemeinen Gesichtspunkten zu betrachten.

Die Formulierung kann etwa in folgender Weise geschehen:

1. Die Fällung des Dimagnesiumammoniumphosphats wird wesentlich beeinflußt durch die Anwesenheit von NH_4-Jonen. Die Wirkung derselben äußert sich im Sinne der Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat, dessen Menge mit der Konzentration der vorhandenen NH_4-Jonen wächst.

2. Findet die Fällung des Dimagnesiumammoniumphosphats bei Ueberschuß von Magnesiumsalz statt, so sind die Bedingungen zur Bildung von Trimagnesiumphosphat gegeben. Die Anwesenheit von NH_4-Jonen bewirkt zunächst Zurückdrängung, bezw. Verhinderung der Bildung von Trimagnesiumphosphat, stärkere Konzentration von NH_4-Jonen führt zur Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat.

3. Findet die Fällung des Dimagnesiumammoniumphosphats bei Ueberschuß von Phosphorsäure statt, so besitzt der Niederschlag die normale Zusammensetzung. NH_4-Jonen bewirken bereits in

geringer Konzentration Bildung von Monomagnesium-ammoniumphosphat.

Genannte Leitsätze bedürfen nun noch für Magnesiabestimmungen der näheren Erläuterung.

ad 1. Die Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat bewirkt durchweg eine Erhöhung der Pyrophosphatgewichte, da der Ueberschuß von Phosphorsäure beim Glühen nicht vollständig verflüchtigt werden kann.

ad 2. Den Bedingungen meiner zweiten These wird genügt bei tropfenweisem Zusatz des Fällungsreagenses zur Magnesiumsalzlösung. Hierzu ist zu bemerken, daß bei Anwendung von ein- u. zweibasischem Phosphat die Fällung wegen der lösenden Wirkung der auftretenden, freien Säure unvollständig bleibt. Strebt man, was ja stets der Fall ist, vollständige Abscheidung des Magnesiumgehaltes an, so sind die Fällungsbedingungen so zu ändern, daß die Wirkung der freien Säure aufgehoben wird.

Dies kann in dreifacher Weise geschehen:

1. Indem man dem Fällungsreagens die berechnete, zur Triphosphatbildung erforderliche Menge einer Base hinzufügt. Hierher sind zu rechnen: die von mir durchgeführten Fällungen mit ammoniakalischer Natriumphosphat- und ammoniakalischer Phosphorsalzlösung, sowie auch die Fällung nach Järvinen.

2. Indem man bei Anwendung von Hydrophosphaten den in Lösung verbleibenden Anteil des Dimagnesiumphosphats durch nachträglichen Zusatz einer Base ausfällt. (Fällung nach Gooch und Austin.)

3. Indem man das Hydrophosphat, bezw. reine Phosphorsäurelösung zur ammoniakalischen Magnesiumsalzlösung fließen läßt. (Fällung nach Berzelius.)

Da eine ammoniakalische Magnesiumsalzlösung nur durch Versetzen mit Ammonsalzen hergestellt werden kann, so folgt daraus von selbst, daß die Fällung im 3. Falle stets bei Gegenwart solcher erfolgt, während im ersten und zweiten Falle auch Fällungen in ammonsalzfreier Lösung, bezw. bei Gegenwart nur eines geringen Gehaltes an solchen möglich sind.

Prüfen wir nun mein experimentelles Material darauf hin, in wiefern es zur Stütze meiner zweiten These dienen kann, so zeigt sich, daß in allen Fällen, in denen bei Abwesenheit von Ammonsalzen gefällt wurde, tatsächlich zu niedrige Pyrophosphatgewichte erhalten wurden unter gleichzeitiger Bildung von Trimagnesiumphosphat (Tollens'sche Reaktion). Am überzeugendsten treten diese Resultate hervor bei den Vers. 33 und 34 (pag. 33), also in dem Falle, bei dem in der zu fällenden Lösung überhaupt keine, in dem Fällungsreagens nur geringe Mengen von NH_4-Jonen vorhanden waren. Bei den Versuchen 107 und 108 pag. 58 (Fällung mit ammoniakalischer Phosphorsalzlösung), wobei das Fällungsreagens $[Na(NH_4)_2PO_4]$ schon eine höhere Konzentration der NH_4-Jonen aufweist, läßt sich bereits der Einfluß der letzteren in den deutlich erhöhten Resultaten erkennen. Läßt man nun die ammoniakalische Phosphatlösung zu einer Chlorammonsalz enthaltenden Magnesiumsalzlösung fließen, so kann man einen Fall voraussehen, bei dem die beiden entgegengesetzten, einerseits zur Trimagnesium-, andererseits zur Monomagnesiumammoniumphosphatbildung neigenden Tendenzen, gegenseitig sich kompensieren. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die Versuche 35, 36 (pag. 33), ferner 51 u. 52 (pag. 37). Bei den Versuchen 37—44 (pag. 33) resp. 53—62 (pag. 37) überwiegt bereits die Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat.

Noch mehr tritt der Einfluß der NH_4-Jonen im dritten Falle hervor, bei welchem das Maximum derselben seine Wirkung äußern kann, indem sämtliche ammoniakalische Reagentien bereits in der zu fällenden Lösung vorhanden sind. In der Tat sind die Resultate in diesem Falle viel höher, als die bei den vorhergehenden Fällungsmethoden unter Anwendung der gleichen Menge von Ammonsalzen. (S. Vers. 85—90 pag. 51.)

Auch hier bemerken wir die bereits im vorhergehenden Falle vorausgesehene Kompensation, nur tritt dieselbe in Anbetracht des höheren Ammoniakgehaltes schon bei einer entsprechend geringeren Ammonsalzkonzentration ein.

ad 3. Die Bedingungen meiner dritten These, die im wesentlichen der ersten Neubauer'schen entspricht, werden für Magnesiabestimmungen erfüllt, wenn man entweder zu einer angesäuerten, Magnesium und Phosphorsäure enthaltenden Lösung, wobei aber letztere im Ueberschuß vorhanden sein muß, tropfenweise Ammoniak hinzufügt (Fällung nach Neubauer), oder dadurch, daß man die Magnesiumsalzlösung zu überschüssiger, ammoniakalischer Phosphatlösung fließen läßt. (Fällung nach Raffa.) Die Neubauer'sche Fällungsmethode wurde, wie bereits schon früher bemerkt, von Nerl geprüft und als richtig befunden. Eine Bestätigung findet die Nerl'sche Untersuchung auch durch meine Versuche.

Die Fällung des Magnesiums nach Raffa weicht von allen übrigen, bisher beschriebenen Methoden dadurch ab, daß man die Lösung des Magnesiumsalzes zur Phosphatlösung fließen läßt, ein Modus, der sich in der Praxis wohl kaum einbürgern wird. Ueber den Einfluß der Ammonsalze bei dieser Fällungsweise liegen keine Untersuchungen vor; sie dürften aber aller Voraussicht nach zu ähnlichen Ergebnissen führen, wie sie für das Neubauer'sche Verfahren bereits festgestellt sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch auf die Versuche 21—26 (pag. 25 u. 26) hinweisen, bei denen das Ammoniak nicht wie bei Neubauer tropfenweise, sondern auf einen Guß zugesetzt wurde. Die bedeutende Zunahme der Pyrophosphatgewichte läßt auf die Bildung beträchtlicher Mengen von Monomagnesiumammoniumphosphat schließen. Da nun die übrigen Bedingungen, wie sie bei der normalen, Neubauer'schen Fällung vorliegen, unverändert blieben, insbesondere die absolute Menge des Ammoniakzusatzes bei den Vers. 21 u. 22 (pag. 25) und bei den Vers. 11—14 (pag. 22) jedesmal dieselbe war, so kann die Ursache der Monomagnesiumammoniumphosphatbildung nur darin erblickt werden, daß infolge des plötzlichen Zusatzes von Ammoniak, wenigstens lokal, eine stärkere Anreicherung von NH_4-Jonen stattfand.

Was endlich die Fällung nach Gooch und Austin betrifft, so findet dieselbe in zwei Phasen statt. Die

erste derselben besteht in der Fällung des Magnesiums aus überschüssiger Magnesiumsalzlösung durch tropfen- oder gußweisen Zusatz von Phosphorsalzlösung. Nach These 2 müßte durch tropfenweisen Zusatz Triphosphatbildung eintreten, wodurch zu niedrige Resultate erzielt werden. Bei gußweisem Zusatz ist wegen der geringen Konzentration der NH_4-Jonen eine Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat nicht zu erwarten. Das Experiment zeigt, daß die Art der Zugabe des Phosphorsalzes vollkommen gleichgültig ist (S. Vers. 91—94 pag. 54), ferner, daß keine Triphosphatbildung stattfand, was nicht überraschen kann, da ja als Nebenprodukt bei der Fällung freie Salzsäure sich bildete, die unter keinen Umständen die Bildung von Trimagnesiumphosphat zuläßt. Die zweite Phase der Fällung vollzieht sich nach der dritten These, wonach bei sehr geringen Konzentrationen von NH_4-Jonen richtige Resultate erhalten werden. Als Beweis, daß es sich hier tatsächlich um einen Fall der dritten These handelt, können die Vers. 95 und 96 (pag. 54) herangezogen werden, nach denen durch rasches Zusetzen von Ammoniak die Resultate den Normalwert überstiegen, wie dies auch bei den Vers. 21—26 (pag. 25—26) der Fall war.

Nach dem eben gesagten ist es klar, daß neben dem gegenseitigen Mengenverhältnis der zur Reaktion gelangenden Magnesium- und Phosphatlösung, lediglich die Konzentration der NH_4-Jonen für die Zusammensetzung des Niederschlags bestimmend ist.

Hieraus erklärt sich auch die durchweg zu beobachtende Erscheinung, daß Chlorammoniumzusatz die Resultate ganz unverhältnismäßig mehr beeinflußt als Ammoniak. Die Wirkungsweise des letzteren ist in Anbetracht seines geringen Dissoziationsgrades nur wenig in die Augen fallend. Ein individueller Einfluß, wie ihn Neubauer und Gooch[1]) dem Ammoniak zu-

[1]) Die von Gooch und Austin angestellten Versuche [Zeitschr. f. anorg. Ch. 20, S. 128—129, (1899)], um den speziellen Einfluß des freien Ammoniaks auf die Resultate bei Magnesiafällungen festzustellen, sind nicht geeignet, ihren Zweck zu erfüllen; denn in keinem der beiden gegenüber gestellten Fälle kommt der Einfluß des Ammoniaks zur Geltung, sondern vielmehr der Einfluß

schreiben, läßt sich nirgends erkennen; es sei denn, daß bei ungeeigneter Wahl der Versuchsbedingungen die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Magnesiumsalz im Sinne der Abscheidung von Magnesiumhydroxyd zur Geltung kommt; daß einem derartigen Reaktionsverlauf durch Zufügen von Ammonsalz, also durch Zurückdrängen der Konzentration der OH-Jonen, entgegengewirkt werden kann, ist jedem Analytiker geläufig, und auch über die theoretische Begründung dieser Erscheinung sind wir seit den Untersuchungen Lovens[1]) vollkommen orientiert. In der Mehrzahl der Fälle hat das Ammoniak überhaupt nur den Zweck, die freie Säure zu neutralisieren und die Fällung dadurch zu einer vollständigen zu gestalten.

---

des zugesetzten Chlorammoniums. Daß im zweiten Falle niedrigere Resultate erhalten werden mußten, ist selbstverständlich, da eben durch Abdekantieren der Hauptmenge des Chlorammoniums die Fehlerquelle bei der darauffolgenden Fällung beseitigt wurde.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 11, S. 404, (1896.)

VI. Fällungen bei Gegenwart von Alkalisalzen.

Da im Laufe der Analyse, wie ich ja schon eingangs hervorgehoben, die Bestimmung des Magnesiums neben Alkalisalzen des öfteren vorgenommen werden muß, so dürften Untersuchungen nach dieser Richtung hin von praktischer Bedeutung sein.

Durch die Versuche, die ich in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben habe, sind mir die Bedingungen bekannt, unter denen das Magnesium als reines Dimagnesiumammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4$) ausfallen muß. Erhalte ich von dem Normalwert 0,5567 g abweichende Zahlen, so sind diese allein auf die Zuschläge der Alkalisalze zurückzuführen.

Ich fällte nun zunächst das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat bei Gegenwart verschiedener Mengen von Kaliumsalzen.

---

1. Fällung des Magnesiums bei Gegenwart von Kaliumsalzen.

Zur Abscheidung des Magnesiums wählte ich das Neubauer'sche Verfahren.

Arbeitsweise: Zu 10 ccm meiner 1 f. Norm. Magnesiumchloridlösung wurden 30 ccm $^1/_2$ f. Norm. Dinatriumphosphatlösung gegeben. Das sich bildende Magnesiumphosphat brachte ich durch 10 Tropfen 5 f. Norm. Salzsäure wieder in Lösung. Dann gab ich zu der Flüssigkeit soviel Chlorkalium, daß die Konzentration, nachdem ich die Lösung durch Zusatz von Wasser auf ein Volumen von 100 ccm gebracht hatte, in Bezug auf dieses Salz der in nachstehender Tabelle jeweils angegebenen entsprach.

Zu diesem Volumen von 100 ccm wurden dann zur Fällung des Magnesiums tropfenweise, sodaß man

die Tropfen noch bequem zählen konnte, unter Umrühren 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak gegeben.

Bei der Fällung waren also **konstant**:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{2}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Ammoniakzusatz = 15 ccm 1 f. Norm.
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurde der Chlorkaliumgehalt der Lösung. (7,46 g KCl pro 100 ccm = Norm.-Konzentration.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	KCl-Zuschlag in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567		Gewichtsprozente von $MgNH_4PO_4$ umgewandelt in $MgKPO_4$
			berechnet	gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %	
125	10,432	$^1/_{100} \times 7{,}46$	0,5522	0,5557	0,5603	+ 3,6	+ 0,6	1,5
126	10,428		0,5520	0,5561	0,5609	+ 4,2	+ 0,8	1,8
127	10,444	$^1/_{50} \times 7{,}46$	0,5528	0,5644	0,5684	+ 11,7	+ 2,1	5,0
128	10,416		0,5513	0,5634	0,5689	+ 12,2	+ 2,2	5,2
129	10,483	$^1/_{10} \times 7{,}46$	0,5522	0,5864	0,5911	+ 34,4	+ 6,2	14,6
130	10,432		0,5522	0,5873	0,5921	+ 35,4	+ 6,4	15,0
131	10,438	$^1/_4 \times 7{,}46$	0,5525	0,6111	0,6157	+ 59,0	+ 10,6	25,5
132	10,430		0,5521	0,6128	0,6180	+ 61,3	+ 11,0	26,0
133	10,412	$^1/_2 \times 7{,}46$	0,5527	0,6299	0,6345	+ 77,8	+ 14,0	33,0
134	10,449		0,5530	0,6340	0,6382	+ 81,5	+ 14,6	34,5
135	10,418	$1 \times 7{,}46$	0,5514	0,6571	0,6634	+ 106,7	+ 19,2	45,3
136	10,424		0,5518	0,6654	0,6714	+ 114,7	+ 20,6	48,6
137	10,437	$2 \times 7{,}46$	0,5524	0,6706	0,6758	+ 119,1	+ 21,4	50,5
138	10,431		0,5521	0,6631	0,6686	+ 111,9	+ 20,1	47,5
139	10,433	$3 \times 7{,}46$	0,5522	0,6872	0,6928	+ 136,1	+ 24,5	57,7
140	10,436		0,5524	0,6882	0,6936	+ 136,9	+ 24,6	58,0
141	10,451	$3{,}5 \times 7{,}46$*)	0,5532	0,6985	0,7031	+ 146,4	+ 26,3	62,1
142	10,429		0,5520	0,6910	0,6970	+ 140,3	+ 25,2	59,5

*) Sättigungsgrenze = 3,8 norm.

Vorstehende Tabelle zeigt, daß bereits die Anwesenheit verhältnismäßig sehr kleiner Mengen von Kaliumchlorid die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat bedeutend beeinflußt. Die prozentuale Zunahme geht von den Konzentrationen $\frac{7,46}{100}$ g bis $1 \times 7,46$ g KCl pro 100 ccm verhältnismäßig rasch in die Höhe. Dann ist von 1 f. Norm. KCl-Konzentration nur eine langsame Zunahme bemerkbar, die aber von 2 f. Norm. KCl-Konzentration ab noch einmal ziemlich bedeutend wird.

Es ist klar, daß solche Abweichungen vom Normalwert nicht mehr auf die Bildung eines Monomagnesiumphosphates zurückgeführt werden können; es muß sich daher offenbar neben einem Ammoniummagnesiumphosphat ein Kaliummagnesiumphosphat gebildet haben, das natürlich beim Glühen unverändert bleibt und daher die hohen Resultate liefert. Der Phosphatniederschlag war jedesmal vollständig chlorfrei, eine Einlagerung des Kaliumchlorids in denselben konnte also nicht stattgefunden haben; dagegen schmolz er beim Glühen, namentlich wenn die Fällung bei einem hohen Alkaligehalt vorgenommen wurde, vollständig zu einer kompakten, glasigen Masse zusammen, wurde ungemein fest und griff den Porzellantiegel sehr stark an, ein Beweis, das eine beträchtliche Menge Alkali in demselben vorhanden war.

Bei gesteigertem Kaliumzusatz gab der Phosphatniederschlag seine feine, krystallinische Struktur immer mehr auf, wurde voluminös, setzte sich nicht mehr so leicht ab und ließ sich auch etwas schwer filtrieren.

Die Waschwässer trübten sich auch hier in geringem Grade, die Filtrate blieben klar.

An der Hand einer einfachen Rechnung läßt sich auf Grund der durch die Analyse gefundenen Zahlen leicht die Menge des an Stelle von Ammoniummagnesiumphosphat gebildeten Kaliummagnesiumphosphats in Prozenten feststellen. Nach vorstehender Tabelle beträgt bei einer Lösung, die in Bezug auf Kaliumchlorid 3,5 f. Norm. ist, der umgewandelte Anteil rund 60%.

Es läßt sich nun sehr leicht berechnen, daß in diesem Falle 0,1159 g Kalium in dem Phosphatniederschlag vorhanden sein müssen. Bringt man diese Kaliummenge durch Salzsäurezusatz wieder in Lösung, so ist dieselbe bei einem Volumen von 100 ccm in Bezug auf Kaliumchlorid $^3/_{100}$ normal. Unter Innehaltung der gleichen Fällungsbedingungen muß daher bei Wiederholung der Fällung das Resultat nach obiger Tabelle schätzungsweise um 3% zu hoch ausfallen; daraus geht also hervor, daß man bei Anwesenheit größerer Mengen von Kalium mindestens eine dreimalige Fällung des Magnesiums vornehmen muß, um einigermaßen richtige Resultate zu erhalten. Dabei ist noch gar nicht in Betracht gezogen, daß durch unvollständiges Auswaschen des Niederschlags, wie es bei Wiederholung von Fällungen üblich ist, außerdem noch geringe Kaliummengen von der einen Fällung mit in die andere gebracht werden, die natürlich ebenfalls ein zu hohes Resultat bedingen.

Bei genauen Magnesiabestimmungen sind daher die Kaliumsalze nach Möglichkeit zu vermeiden oder durch Wiederholung der Fällung zu beseitigen.

2. Fällungen des Magnesiums bei Gegenwart von Natriumsalzen.

Die Versuchsanordnung war genau dieselbe wie bei den Kaliumchloridzuschlägen.

Bei der Fällung waren also wiederum konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Ammoniakzusatz = 15 ccm $\frac{n}{1}$
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurde der Chlornatriumgehalt der Lösung. (5,85 g NaCl pro 100 ccm = Norm. Konzentration.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	NaCl-Zuschlag in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567		Gewichtsprozente von $MgNH_4PO_4$ um gewandelt in $MgNaPO_4$
			Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 1 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %	
143	10,428	$^1/_{100} \times 5,85$	0,5520	0,5516	0,5564	— 0,3	— 0,02	0
144	10,435		0,5523	0,5521	0,5565	— 0,2	— 0,01	
145	10,430	$^1/_{50} \times 5,85$	0,5521	0,5521	0,5567	± 0	0	0
146	10,428		0,5520	0,5518	0,5565	— 0,2	— 0,01	
147	10,436	$^1/_{20} \times 5,85$	0,5524	0,5526	0,5569	+ 0,2	+ 0,05	0
148	10,451		0,5532	0,5532	0,5567	± 0	0	
149	10,422	$^1/_4 \times 5,85$	0,5516	0,5534	0,5585	+ 1,8	+ 0,3	1,1
150	10,431		0,5521	0,5543	0,5589	+ 2,2	+ 0,4	1,5
151	10,420	$^1/_2 \times 5,85$	0,5516	0,5615	0,5667	+10,0	+ 1,8	6,5
152	10,438		0,5525	0,5614	0,5657	+ 9,0	+ 1,4	5,9
153	10,435	$1 \times 5,85$	0,5523	0,5648	0,5693	+12,6	+ 2,3	8,1
154	10,433		0,5524	0,5640	0,5684	+11,7	+ 2,1	7,6
155	10,428	$2 \times 5,85$	0,5519	0,5649	0,5697	+13,0	+ 2,3	8,4
156	10,428		0,5519	0,5653	0,5702	+13,5	+ 2,4	8,7
157	10,447	$3 \times 5,85$	0,5529	0,5654	0,5693	+12,6	+ 2,3	8,2
158	10,441		0,5527	0,5659	0,5701	+13,4	+ 2,4	8,6
159	10,430	$4 \times 5,85$	0,5520	0,5722	0,5771	+20,4	+ 3,7	13,2
160	10,423		0,5517	0,5717	0,5769	+20,2	+ 3,6	12,8
161	10,425	$4,8 \times 5,85$*)	0,5518	0,5821	0,5873	+30,6	+ 5,5	19,8
162	10,436		0,5524	0,5842	0,5888	+32,1	+ 5,8	20,7

*) Sättigungsgrenze = 5,5 Norm.

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, trat auch bei Verwendung von Natriumchloridzuschlägen eine Zunahme der Pyrophosphatgewichte ein, doch war sie merkwürdigerweise bedeutend geringer als bei den Kaliumchloridzuschlägen. Bei einer Konzentration von 4 f. Norm. Natriumchlorid betrug dieselbe nur 3,6%, während sie bei 3,5 f. Norm. Kaliumchlorid die beträchtliche Höhe von 26% erreichte. Auch war bis zu $^1/_{10}$ Norm. Konzentration von Natriumchlorid noch keine wesentliche Gewichtszunahme bemerkbar. Bei einer Konzentration von $^1/_{10}$ Norm. Kaliumchloridlösung betrug sie dagegen schon 6,3%. (S. pag. 70).

Das verschiedene Verhalten des Kaliums und Natriums bei der Fällung des Magnesiums als Ammonium-

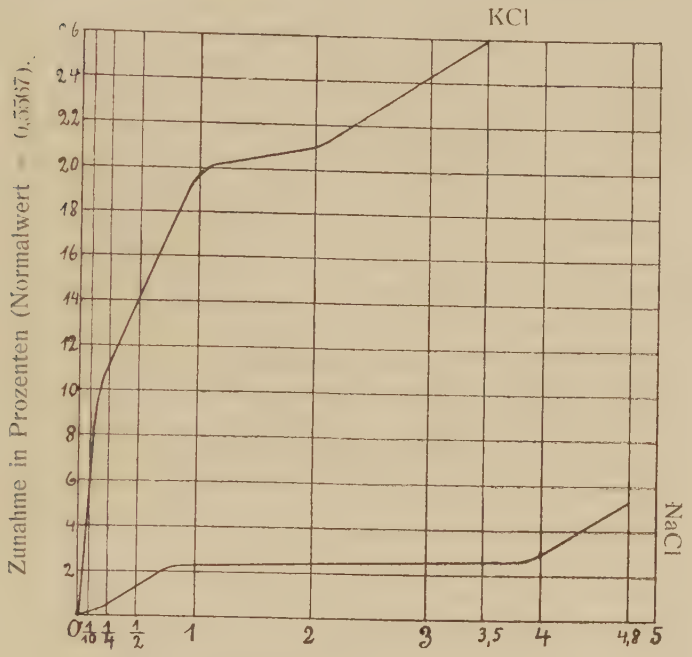
magnesiumphosphat ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß in chemischer Hinsicht die Kaliumsalze den Ammoniumsalzen viel näher stehen als die Natriumsalze. Ich erinnere hier nur an die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure: Kalium- und Ammoniumplatinchlorid krystallisieren in Oktaëdern und sind in Alkohol unlöslich, während Natriumplatinchlorid in triklinen Prismen krystallisiert und sich in Alkohol leicht löst. Die Kaliumsalze werden demnach viel eher geneigt sein mit den Ammoniumsalzen isomorphe Mischungen einzugehen als die Natriumsalze. Auf diese Weise läßt sich daher erklären, daß sich bei der Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat aus kalium- oder natriumsalzhaltigen Lösungen im Niederschlag mehr Kalium als Natrium findet.

Trotz dieser auffallenden Unterschiede zeigen beide Reihen doch ein ähnliches Verhalten, wie sich aus nachstehender, graphischen Darstellung erkennen läßt. Beide Linien verlaufen in einer ähnlichen Kurve, nur mit dem Unterschied, daß diese bei den Kaliumchloridzuschlägen anfangs bedeutend steiler ansteigt.

In nachstehender, graphischen Darstellung sind auf der Abscisse die Konzentrationen in Bezug auf Kalium- und Natriumchlorid aufgetragen, auf der Ordinate die prozentuale Zunahme der Pyrophosphatgewichte.

Das Natrium setzt sich also nicht so gern wie das Kalium an Stelle von Ammonium, eine Erscheinung, die durch obige Ausführungen hinreichend erklärt ist. Im extremsten Falle bilden sich, wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, statt Ammoniummagnesiumphosphat nur 20% Natriummagnesiumphosphat. (Bei den Kaliumzuschlägen betrug der höchste Wert 62%). Berechnet man nun im ungünstigsten Falle, bei 4,8 f. Norm. Natriumchlorid, die in dem Phosphatniederschlag vorhandene Menge von Natrium, so findet man 0,0235 g. Bringt man dasselbe durch Salzsäurezusatz wieder in Lösung, so ist dieselbe bei einem Volumen von 100 ccm in Bezug auf Natriumchlorid $^1/_{100}$ normal. Da aber nach obiger Tabelle erst bei $^1/_{10}$ Norm. Natriumchlorid eine Gewichtszunahme bemerkbar ist, so genügt zur

Beseitigung des Natriums eine einmalige Wiederholung der Fällung.



Norm. Konzentration von Kalium und Natrium.

Es ist noch hervorzuheben, daß bei gesteigertem Natriumzusatz, ebenso wie bei den Kaliumzuschlägen, der Phosphatniederschlag immer voluminöser wurde. Nach längerem Stehen setzte er sich aber krystallinisch ab, wurde schneeweiß und ließ sich leicht filtrieren.

Dieses Verhalten schien rein physikalischer Natur zu sein. Allerdings konnte man auch annehmen, daß sich zunächst eine größere Menge von Natriummagnesiumphosphat (die voluminöse Modifikation) bilde, das dann erst nachträglich allmählich in Ammoniummagnesiumphosphat übergehe.

Zur Entscheidung dieser Frage versuchte ich das Gewicht eines solchen Niederschlags zu bestimmen. Es war mir aber nicht möglich; denn so oft ich denselben mit 1 f. Norm. Ammoniak auswaschen wollte,

nahm er wieder eine krystallinische Struktur an. Wenn auch theoretisch diese Erscheinung zweifellos von Interesse war, so sah ich doch davon ab, mich eingehender mit derselben zu beschäftigen, da ich wohl annehmen konnte, daß etwaige Untersuchungen für die praktische Analyse doch ziemlich wertlos sein dürften.

Das Magnesiumpyrophosphat war nach dem Glühen nicht so kompakt zusammengeschmolzen, wie bei den Kaliumzuschlägen; allerdings wurde auch hier der Tiegel etwas angegriffen. — Die Waschwässer trübten sich immer etwas nach einiger Zeit, die Filtrate blieben klar, jedoch von der Konzentration 3 f. Norm. Natriumchlorid an aufwärts zeigten auch diese geringe Niederschläge.

Aus den in den beiden letzten Abschnitten niedergelegten Ausführungen geht also hervor, daß bei einer genauen Bestimmung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat Alkalien, vor allem aber Kalium, nicht anwesend sein dürfen; andernfalls sind dieselben durch wiederholte Fällungen des Magnesiums zu beseitigen.

Da es im Laufe der Analyse mitunter notwendig wird, sämtliche Verbindungen in schwefelsaure Salze überzuführen, somit auch das Magnesium bei Gegenwart von Schwefelsäure bezw. von Sulfaten zu bestimmmen, so wurde noch ein Versuchspaar ausgeführt, um festzustellen, ob in einem solchen Falle keine abweichenden Resultate erhalten werden.[1])

Ich versetzte daher 10 ccm meiner Magnesiumchloridlösung mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure. Nach dem Abdampfen der letzteren wurde das Magnesiumsulfat in Wasser gelöst und das Magnesium in der bekannten Weise als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

---

[1]) Bekanntlich wurde bei der Phosphorsäurefällung in früherer Zeit eine Magnesiamischung als Fällungsreagens verwendet, zu deren Bereitung Bittersalz zur Anwendung kam. Diese sulfathaltige Magnesiamischung wurde aus dem Grunde aufgegeben, weil mit dem Phosphatniederschlag gleichzeitig basisches Sulfat niederfiel, wodurch man zu hohe Resultate erhielt.

Es ergab sich folgendes Resultat:

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
163	10,432	0,5522	0,5520	0,5565	— 0,2	— 0,01
164	10,429	0,5520	0,5518	0,5564	— 0,3	— 0,02

Bei einem zweiten Versuchspaar wurde der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat nach vollständigem Auswaschen in Salzsäure gelöst und auf Schwefelsäure untersucht. Es konnte in keinem der beiden Fälle Schwefelsäure nachgewiesen werden, ein Beweis, daß sich kein basisches Sulfat gebildet hatte.

Es ist also gleichgültig, ob das Magnesium in Form von Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat vorliegt.

---

3. Versuche zur Beseitigung des nachteiligen Einflusses der Alkalisalze.

Nachdem nun nachgewiesen war, daß die Anwesenheit der Alkalisalze, vor allem des Kaliumchlorids, bei der Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat ein viel zu hohes Resultat bedingt, so lag die Frage nahe, ob es nicht möglich sei, auch schon durch eine einmalige Fällung den schädlichen Einfluß der Alkalisalze zu beseitigen oder doch wenigstens auf ein geringes Maß zu beschränken, sodaß man von den lästigen und zeitraubenden Doppelfällungen wenigstens bei Anwesenheit kleiner Mengen von Alkalizalzen absehen könne.

Da die zu hohen Resultate hauptsächlich durch Eintritt von Kalium an Stelle von Ammonium in den Phosphatniederschlag hervorgerufen werden, so war zu vermuten, daß bei der Fällung durch eine kräftige, momentane Einwirkung von Ammoniak das Kalium

wenigstens bis zu einem gewissen Grade aus dem Phosphatniederschlag verdrängt werden könne und zwar umso mehr, je stärker die Konzentration und je größer die Menge des bei der Fällung angewandten Ammoniaks sei.

Ich stellte daher einige Versuche an, bei denen ich das Ammoniak unter Variieren der Menge und Konzentration desselben nicht tropfenweise, sondern auf einen Guß zugab.

Wenn auch durch die in einem früheren Abschnitt beschriebenen Versuche (S. pag. 25—27) bewiesen war, daß bei gesteigertem Ammoniakzusatz die Pyrophosphatgewichte zunehmen, so entschloß ich mich zunächst doch, einige Bestimmungen des Magnesiums unter Anwendung von stärkeren Ammoniakkonzentrationen vorzunehmen; denn es galt jetzt allein den nachteiligen Einfluß der Kalisalze nach Möglichkeit zu beseitigen.

Bei allen folgenden Versuchen war die Lösung bei der Fällung mit Ammoniak in Bezug auf Kaliumchlorid 1 f. Norm. Ich wählte aus dem Grunde eine so starke, in der praktischen Analyse jedenfalls nur selten vorkommende Konzentration von Kaliumchlorid, damit die erwarteten Gewichtsunterschiede deutlicher zum Vorschein kommen sollten.

Um nun festzustellen, ob ein Zugeben des Ammoniaks auf einen Guß ein wesentlich anderes Resultat bedingt als ein Zutropfenlassen eines solchen von der gleichen Konzentration, führte ich je zwei Bestimmungen aus, bei denen ich im ersten Fall 15 ccm 5,6 f. Norm. (= 10%iges) Ammoniak tropfenweise unter Umrühren zugab, im zweiten Falle dieselbe Menge von derselben Konzentration auf einen Guß. Es wurde in beiden Fällen jedesmal nach 20 Minuten filtriert. Die Filtrate blieben nach längerem Stehen klar, die Waschwässer zeigten auch hier geringe Trübungen.

Die Versuchsanordnung war im übrigen die gleiche wie schon oben beschrieben.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm

2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Ammoniakzusatz = 15 ccm 5,6 n.
5. Kaliumchloridzuschlag = 7,46 g pro 100 ccm = 1 n.
6. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurde die Art des Zugebens von Ammoniak.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567		Bemerkungen
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %	
165	10,432	0,5522	0,6303	0,6355	+78,8	+14,2	Ammoniak tropfenw. zugesetzt.
166	10,472	0,5543	0,6314	0,6342	+77,5	+13,9	
167	10,421	0,5516	0,6162	0,6219	+65,2	+11,7	Ammoniak a. einen Guß zugesetzt.
168	10,419	0,5515	0,6156	0,6214	+64,7	+11,6	

Damit ist also bewiesen, daß bei Gegenwart von Alkalisalz die Fällung mit Ammoniak auf einen Guß viel vorteilhafter ist als das tropfenweise Zugeben desselben; die Differenz zwischen beiden Bestimmungen betrug rund 12—13 mg, also eine Verbesserung von circa 17%.

Wenn auch auf diesem Weg noch lange kein brauchbares Resultat erzielt wurde, so ist es doch theoretisch von Interesse, daß durch das plötzliche Einwirken von Ammoniak sich weit weniger Kaliummagnesiumphosphat bildet, als dies bei dem tropfenweisen Zugeben desselben der Fall ist. Weiter geht aus den angeführten Versuchen hervor, daß auch gegenüber den früher gemachten Beobachtungen allein durch eine gesteigerte Ammoniakkonzentration auch bei dem tropfenweisen Zugeben desselben schon eine bedeutende Besserung des Resultats erzielt wurde. (Vergl. Vers. 135 und 136 pag. 70 mit Vers. 165 und 166 pag. 79). Bei 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak habe ich eine Gewichtserhöhung von rund 20% gegen den Normalwert festgestellt, während diese bei 5,6 f. Norm. NH_3 unter Anwendung derselben Substanzmenge circa 14% betrug. Der Betsimmungsfehler wurde also allein durch diese Ammo-

niakkonzentration auf circa die Hälfte gegenüber den früheren Bestimmungen herabgedrückt.

Es war nun noch von Interesse zu ermitteln, ob durch eine weitere Steigerung der Ammoniakkonzentration immer noch bessere Resultate erzielt werden können. Ich fällte daher mit 15 ccm 10 f. Norm. Ammoniak, indem ich bei dem ersten Paar dasselbe tropfenweise, bei dem zweiten dasselbe auf einen Guß zufließen ließ.

Die übrigen Fällungsbedingungen waren genau dieselben wie bei den Versuchen 165—168 (pag. 79).

Es ergaben sich folgende Resultate:

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567		Bemerkungen
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm.-Lösung i = 1	in mg	in %	
169	10,430	0,5521	0,6279	0,6332	+ 76,5	+ 13,7	Ammoniak tropfenweise zugegeben
170	10,432	0,5522	0,6271	0,6323	+ 75,5	+ 13,6	
171	10,423	0,5518	0,6250	0,6306	+ 73,9	+ 13,3	Ammoniak auf einen Guß zugegeben
172	10,423	0,5518	0,6236	0,6293	+ 72,6	+ 13,0	

Eine wesentliche Besserung wurde gegenüber den Vers. 165—168 (pag. 79) nicht erzielt. Nur bei dem Versuchspaar 169 und 170, bei dem ich das Ammoniak tropfenweise zugab, betrug die Gewichtszunahme circa 2 mg weniger als bei Vers. 165 und 166, eine Verbesserung, die bei dem großen Fehler fast keine Bedeutung hat; dagegen trat bei dem zweiten Versuchspaar (Nr. 171 und 172), bei dem ich also das Ammoniak auf einen Guß zugab, die merkwürdige Erscheinung auf, für die ich zunächst noch keine Erklärung finden konnte, daß die Gewichtserhöhung bei der Konzentration von 10 f. Norm. NH_3 circa 8 mg mehr betrug als bei Versuch 167 und 168 (pag. 79), bei denen ich zur Fällung nur Ammoniak von 5,6 f. Norm. verwendete.

Zur weiteren Orientierung stellte ich daher einige Versuche an, bei denen ich unter Beibehaltung der bisherigen Fällungsbedingungen (S. pag. 78 und 79)

die Menge des zur Fällung verwendeten 5,6 f. Norm. Ammoniaks variierte.

Es wurde immer auf einen Guß gefällt und nach 20 Minuten filtriert.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	5,6 f. Norm. NH_3 zugesetzt	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	reduziert auf 10 ccm Norm.-Lösung i = 1	in mg	in %
167*)	10,421	15 ccm	0,5516	0,6162	0,6219	+ 65,2	+ 11,7
168*)	10,419		0,5515	0,6156	0,6214	+ 64,7	+ 11,6
173	10,437	25 ccm	0,5525	0,6220	0,6268	+ 70,1	+ 12,6
174	10,409		0,5510	0,6212	0,6277	+ 71,0	+ 12,7
175	10,441	33 ccm	0,5527	0,6241	0,6287	+ 72,0	+ 12,9
176	10,423		0,5517	0,6211	0,6270	+ 70,3	+ 12,6
177	10,417	50 ccm	0,5514	0,6204	0,6264	+ 69,7	+ 12,5
178	10,431		0,5522	0,6206	0,6257	+ 69,0	+ 12,4
179	10,425	100 ccm	0,5519	0,6217	0,6272	+ 70,5	+ 12,6
180	10,424		0,5518	0,6231	0,6287	+ 72,0	+ 12,9

Angeführte Versuche zeigen, daß auch die zur Fällung verwendete Menge von Ammoniak nicht gleichgültig ist; denn bei Anwendung größerer Volumina desselben steigen die Pyrophosphatgewichte, allerdings nur bis zu einem gewissen Grade, bei dem dann auch bei Verwendung beliebig großer Ammoniakmengen annähernd Konstanz erreicht wird, was schon bei 25 ccm 5,6 f. Norm. Ammoniak der Fall ist; die geringen Schwankungen von Vers. 173—180 sind bei diesen Bestimmungen, bei denen es sich um so große Fehler handelt, sicherlich nur auf Zufälligkeiten zurückzuführen. Jedoch ist die Gewichtszunahme bei Vers. 173 und 174 deutlich wahrnehmbar.

Diese Versuchsreihe stimmt also mit den vorher gemachten Beobachtungen (S. Vers. 165—172 pag. 79

*) Uebernommen aus Tabelle pag. 79.

und 80) vollständig überein. Es zeigte sich nämlich, sowohl hier wie dort, daß man bei Anwendung von mehr Ammoniak — mag man nun bei gleichem Volumen eine stärkere Konzentration oder bei gleicher Konzentration ein größeres Volumen desselben verwenden — höhere und somit schlechtere Resultate erhält, was also in vollständigem Widerspruch mit den oben gemachten theoretischen Erwägungen zu stehen scheint.

Da bei gesteigerter Ammoniakkonzentration bisher immer schlechtere Resultate erhalten wurden, so mußten sich naturgemäß letztere bei Anwendung von geringeren Konzentrationen verbessern. Von dieser Erwägung ausgehend, führte ich eine Versuchsreihe durch, bei der unter Beibehaltung eines Volumens von 33 ccm die Konzentration des Ammoniaks, wie in nachstehender Tabelle angegeben, gesteigert wurde.

Anhangsweise führte ich auch ein Versuchspaar aus (V. 195 und 196), bei dem nur 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak zur Verwendung kamen, einesteils um den Unterschied von der schon oben ausgeführten, tropfenweisen Fällung unter den sonst gleichen Bedingungen zu konstatieren (S. Vers. 135 und 136 pag. 70), anderenteils um zu zeigen, daß es im Effekt ziemlich gleichgültig ist, ob die Konzentration oder das Volumen des zur Fällung benutzten Ammoniaks geändert wird.

Bei der Fällung waren also konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm.
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 30 ccm $\frac{n}{2}$
4. Kaliumchloridzuschlag = 7,46 g pro 100 ccm = 1 n.
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurden die Konzentrationen der zur Fällung dienenden 33 ccm Ammoniak.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	Norm. Konz. der zugeg. 33 ccm NH_3	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm-Lösung i = 1	in mg	in %
181	10,431		0,5521	0,6253	0,6305	+ 73,8	+ 13,3
182	10,444	½ norm.	0,5529	0,6263	0,6307	+ 74,0	+ 13,3
183	10,416		0,5514	0,6193	0,6253	+ 68,6	+ 12,3
184	10,422	1 norm.	0,5517	0,6192	0,6249	+ 68,2	+ 12,2
185	10,427		0,5520	0,6090	0,6143	+ 57,6	+ 10,3
186	10,431	2 norm.	0,5522	0,6106	0,6157	+ 59,0	+ 10,6
187	10,420		0,5515	0,6199	0,6257	+ 69,0	+ 12,4
188	10,426	3 norm.	0,5519	0,6204	0,6258	+ 69,1	+ 12,4
189	10,425		0,5518	0,6215	0,6270	+ 70,3	+ 12,6
190	10,428	4,3 norm.	0,5520	0,6218	0,6272	+ 70,5	+ 12,6
175*)	10,441		0,5527	0,6241	0,6287	+ 72,0	+ 12,9
176*)	10,423	5,6 norm.	0,5517	0,6211	0,6270	+ 70,3	+ 12,6
191	10,436		0,5524	0,6216	0,6265	+ 69,8	+ 12,5
192	10,436	7 norm.	0,5522	0,6224	0,6273	+ 70,6	+ 12,7
193	10,428		0,5520	0,6256	0,6310	+ 74,3	+ 13,4
194	10,435	10 norm.	0,5523	0,6289	0,6339	+ 77,2	+ 13,8
—	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	—	—
195	10,439	15ccm 1 f.	0,5526	0,6280	0,6327	+ 76,0	+ 13,6
196	10,423	Norm. NH_3	0,5518	0,6272	0,6329	+ 76,2	+ 13,7

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, daß man bei Anwendung geringer Mengen von Ammoniak sehr hohe Werte erhält (S. Vers. 181 und 182). Steigert man die Konzentration desselben, so fallen die Pyrophosphatgewichte bis zu einem gewissen Grade (S. Vers. 185 und 186), um dann bei Anwendung von noch mehr Ammoniak wieder zu steigen. Bei höheren Ammoniakkonzentrationen trat also wieder die gleiche Erscheinung auf, die bisher immer beobachtet wurde, während dagegen bei Anwendung geringerer Konzentrationen desselben die Resultate den oben schon angeführten, theoretischen Erwägungen entsprachen.

Auf Grund der gemachten Beobachtungen glaube ich das Fallen und Steigen der Pyrophosphatgewichte folgendermaßen erklären zu können:

*) Uebernommen aus Tabelle pag. 81.

Wie aus vielen Versuchen hervorgeht, wurden tatsächlich bei dem Fällen des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat bei Gegenwart von Kaliumchlorid unter Anwendung einer höheren Ammoniakkonzentration niedrigere, also bessere Resultate erzielt. Die Bildung von Kaliummagnesiumphosphat wurde also bei Anwendung von mehr Ammoniak bedeutend zurückgedrängt, weil eben mehr Ammoniak in den Niederschlag ging. Auch erhielt ich bei Steigerung der Ammoniakkonzentrationen immer niedrigere Pyrophosphatgewichte (S. Vers. 181—186 pag. 83). Die Theorie hat sich also bis dahin vollständig bestätigt.

Daß sich dieselbe bei Anwendung von noch mehr Ammoniak nicht mehr weiter verfolgen ließe, beruhte jedenfalls auf einer Nebenreaktion, auf der gleichzeitigen Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat; denn durch die Versuche 21—26 (pag. 25 u. 26) wurde gezeigt, daß mit der Steigerung der Ammoniakkonzentrationen die Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat zunimmt, was eine Erhöhung der Pyrophosphatgewichte bewirkt. Man kann sich nun leicht vorstellen, daß bei einer successiven Steigerung des Ammoniakzusatzes das Kalium praktisch nur bis zu einem gewissen Grade aus dem Niederschlag verdrängt wird, bis man an einem Punkt anlangt, bei dem man dann zur Beseitigung von noch mehr Kalium ganz unverhältnismäßig große Mengen von Ammoniak aufwenden müßte; da aber nur ein gewisser Teil des Phosphatniederschlags sich in Kaliummagnesiumphosphat umwandelt, so unterliegt der Rest, der also normaler Weise als Dimagnesiumammoniumphosphat ausfallen sollte, genau denselben Bedingungen, als ob die Fällung ohne Kaliumchloridzusatz vorgenommen worden wäre, d. h. bei gesteigertem Ammoniakzusatz setzt sich immer eine größere Menge von dem restierenden Dimagnesiumammoniumphosphat in Monomagnesiumammoniumphosphat um, das dann eine Erhöhung der Pyrophosphatgewichte verursacht. Wendet man diese Anschauung auf die letzte Versuchsreihe an, so wird bei Versuch 185 und 186, also bei Anwendung von 33 ccm 2 f. Norm. Ammoniak, das Kalium

praktisch soweit als möglich aus dem Niederschlag verdrängt, daher die niedrigsten Pyrophosphatgewichte; durch einen weiteren Ammoniakzusatz wurde fast kein Kalium mehr verdrängt, doch bildete sich eine größere Menge von Monomagnesiumammoniumphosphat, daher eine Steigerung der Pyrophosphatgewichte.

Es sei jedoch hervorgehoben, daß sich vorstehende Erscheinungen nur dann mit aller Bestimmtheit und vollständig einwandfrei erklären lassen, wenn es gelingt, Kalium, Magnesium und Phosphorsäure in dem Phosphatniederschlag quantitativ genau und zuverlässig bestimmen zu können.

Daß auch in geringem Grade eine nachträgliche Umwandlung aus der labileren in die stabilere Form, also aus Monomagnesiumammoniumphosphat und sicherlich auch von Kaliummagnesium- in Dimagnesiumammoniumphosphat stattfindet, geht einesteils aus dem Vergleich der Versuche 21, 22 (pag. 25) und 27—32 (pag. 26) hervor, bei denen durch längeres Stehen eine Abnahme von 3 mg konstatiert wurde, andernteils aus dem Vergleich der Versuche 195, 196 mit 197 und 198. Bei den letzteren wurden genau dieselben Fällungsbedingungen innegehalten wie bei den ersteren, (S. pag. 82) jedoch filtrierte ich erst nach 48 Stunden.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567		Bemerkungen
		Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung 1 = 1	in mg	in %	
197	10,443	0,5528	0,6158	0,6202	+ 63,5	11,4	Nach 48 Stunden filtriert
198	10,440	0,5527	0,6160	0,6206	+ 63,9	11,4	

Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen betrug durchschnittlich 12 mg. Da ohne Chlorkaliumzusatz dieselbe nur 3 mg ausmacht [Vergl. Vers. 21 u. 22 (pag. 25), ferner Vers. 27—32 (pag. 26)], so ist wohl die weitere Umsetzung von 9 mg auf die nachträgliche Umsetzung von Kaliummagnesiumphosphat in Dimagnesiumammoniumphosphat zurückzuführen. Auch äußerlich gibt sich dies zu erkennen, indem der voluminöse

Niederschlag nach längerem Stehen sich mehr absetzt und eine krystallinische Struktur annimmt.

Zum Schlusse wurde noch eine Bestimmung des Magnesiums durchgeführt, bei der die Fällung in einer $^1/_{10}$ Norm. KCl enthaltenden Lösung vorgenommen wurde, weil eine solche Konzentration in der praktischen Analyse ziemlich häufig vorkommen dürfte. Es wurde natürlich zur Abscheidung des Magnesiums eine Fällungsmethode gewählt, die nach meinen bisherigen Beobachtungen sich als die brauchbarste erwiesen hat: Fällung auf einen Guß mit 33 ccm 2 f. Norm. NH_3.

(7,46 g pro 100 ccm = Norm. Konzentration).

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	KCl-Zuschlag	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
199	10,443	$^1/_{10} \times 7{,}46$	0,5528	0,5668	0,5708	+14,1	+ 2,5
200	10,445		0,5529	0,5656	0,5695	+12,8	+ 2,3

Vergleicht man damit die korrespondierenden Versuche 129 u. 130 (pag. 70), so zeigt sich, daß durch diese Fällungsweise der Fehler fast um $^2/_3$ korrigiert wurde, also eine Verbesserung von rund 60%.

Als Resultat der in diesem Abschnitt niedergelegten Versuche ist kurz folgendes anzuführen:

Der Einfluß des Kaliums läßt sich durch eine einmalige Fällung des Magnesiums niemals vollständig beseitigen. Der Fehler wird vermindert, wenn man die Abscheidung des Magnesiums durch einen stärkeren Ammoniakzusatz auf einen Guß vornimmt, er ist am kleinsten, wenn die Fällung mit einem Drittel des vorhandenen Flüssigkeitsvolumens 2 f. Norm. Ammoniak geschieht, vergrößert sich aber sofort, wenn man noch stärkere Ammoniakkonzentrationen verwendet.

Es läßt sich im allgemeinen das zu hohe Resultat durch diese Fällungsweise um die Hälfte, bei geringen Chlorkaliumzuschlägen bis zu $^2/_3$ herabdrücken, man kann es jedoch niemals vollständig beseitigen. Durch

längeres Stehen des Niederschlags werden etwas bessere Resultate erzielt.

Bei Gegenwart von Natriumchlorid ist eine solche Fällungsweise nicht anzuwenden; denn der Fehler, der durch Zugeben des Ammoniaks auf einen Guß verursacht wird, ist größer als derjenige, welcher durch den Eintritt von Natrium in den Phosphatniederschlag hervorgerufen wird. Der gesteigerte Ammoniakzusatz vermag die verhältnismäßig geringe Menge von Natrium aus dem Niederschlag nicht zu verdrängen, bewirkt aber andererseits durch Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat eine bedeutende Erhöhung der Pyrophosphatgewichte. Die Folge ist, daß sich beide Fehler addieren. Als Beleg führe ich nachstehende Versuche an:

Die Lösung war bezügl. des Chlornatriumgehaltes 1 f. normal; gefällt wurde, wie schon öfters beschrieben (S. pag. 82), mit 33 ccm 2. f. Norm. NH_3.

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
		Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
201*)	10,435	0,5602	0,5840	0,5804	+ 23,7	+ 4,3
202*)	10,444	0,5606	0,5837	0,5797	+ 23,0	+ 4,1

Vergleicht man mit diesem Versuch das korrespondierende Versuchspaar 153 und 154 (pag. 73), so beträgt hier der Fehler bloß 12 mg = 2,2%. Ein Fehler von circa 10 mg wird also durch das gußweise Zufügen des Ammoniaks hervorgerufen.

Es bleibt daher für eine genaue Bestimmung des Magnesiums bei Gegenwart von Alkalisalzen nur die Wiederholung der Fällung übrig.

*) Für diese Versuche wurde eine $MgCl_2$-Lösung vom spez. Gew. 1,0369 und vom Index i = 0,9997 verwendet.

VII. Fällungen bei Gegenwart von Ammoniumoxalat.

Da bei der quantitativen Trennung von Calcium und Magnesium zur Abscheidung des ersteren immer ein größerer Ueberschuß von Ammoniumoxalat notwendig ist, so ist bei der Fällung des Magnesiums meistens auch eine größere Menge dieses Salzes anwesend. Es war daher für mich von Interesse festzustellen, ob Ammoniumoxalat, ebenso wie Ammoniumchlorid, auch ein zu hohes Resultat bei der Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat verursacht, ob sich auch hier die oben ausgesprochene Theorie (S. pag. 63 u. 64) bestätigt.

Zur Beantwortung dieser Frage mußte daher die Abscheidung des Magnesiums bei Gegenwart verschiedener Ammoniumoxalatmengen vorgenommen werden. Dabei trat aber die Schwierigkeit auf, daß ein Teil des Magnesiums als -Oxalat ausfiel. Da aber dasselbe schwer löslich ist, so wäre, um dasselbe in Lösung zu halten, ein unpraktisch großes Flüssigkeitsvolumen notwendig gewesen[1]). Nun ist aber das Magnesium bekanntlich sehr geneigt, mit Ammonsalzen komplexe Verbindungen einzugehen, und zwar wird die Bildung derselben bei Anwesenheit größerer Mengen von Oxalat begünstigt.

Es galt nun zunächst festzustellen, in welcher Konzentration Ammoniumoxalat vorhanden sein muß, damit ein Ausfallen von Magnesiumoxalat verhindert wird; denn eine klare Lösung war zur Abscheidung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat unbedingt erforderlich.

---

[1]) 10 ccm meiner Magnesiumchloridlösung würden zur Lösung des entstandenen Oxalats ein Flüssigkeitsvolumen von ca. 1130 ccm erfordern. S. Treadwell: Quantitative Analyse II, 65, (1907).

Zur Beantwortung dieser Frage stellte ich daher zunächst einige

a. Orientierende Versuche

an. Verwendet wurden je 100 ccm einer Lösung von Magnesiumchlorid und Ammoniumoxalat, die bezüglich des ersteren $^1/_{10}$ Norm., bezüglich des letzteren von variabler Konzentration waren, wie in nachstehender Zusammenstellung angegeben. Dabei ergaben sich folgende Beobachtungen:

Bei einer Konzentration von:

1) $^1/_{10}$ Norm. in Bezug auf $\frac{(NH_4)_2C_2O_4}{H_2O}$ = starke Fällung[1])
2) $^4/_{10}$ Norm. „ „ „ „ = schwache Fällung[1])
3) $^5/_{10}$ Norm. „ „ „ „ = keine Fällung
4) $^6/_{10}$ Norm. „ „ „ „ = keine Fällung
5) $^7/_{10}$ Norm. „ „ „ „ = keine Fällung
6) $^8/_{10}$ Norm.[2]) „ „ „ „ = keine Fällung.

Aus dieser Zusammmenstellung geht also hervor, daß eine $^1/_{10}$ Norm. Magnesiumchloridlösung mindestens bezügl. des Ammoniumoxalats $^1/_2$ f. Norm. sein muß, um eine Fällung des Magnesiums zu verhindern.

Es war daher nur noch, bevor ich eine quantitative Bestimmung des Magnesiums vornehmen konnte, zu ermitteln, ob die von mir früher angewandten Mengen von Ammoniak (= 15 ccm 1 f. Norm.) und Natriumphosphat (= 30 ccm $^1/_2$ f. Norm.) unter diesen Verhältnissen zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums hinreichend sind. Ich verfuhr dabei in folgender Weise:

1. Versuchsreihe: Aus Lösungen, die in Bezug auf Magnesiumchlorid sämtlich $^1/_{10}$ Norm. und in Bezug auf Ammoniumoxalat je $^5/_{10}$, $^6/_{10}$, $^7/_{10}$ und $^8/_{10}$ Norm. waren,

---

[1]) Der Niederschlag bei Versuch 1 und 2 wurde abfiltriert. Nach 4 Stunden zeigten sich aber in beiden Filtraten wieder starke Fällungen und zwar bei Vers. 1 mehr als bei Vers. 2. Auch von dem zweiten Niederschlag wurde abgegossen. Nach 24 Stunden hatten sich aber wiederum geringe Mengen von Magnesiumoxalat gebildet. Daraus geht hervor, daß das Magnesiumoxalat sehr langsam ausfällt.

[2]) Bei $\frac{8,6}{10}$ Norm. ist die Sättigungsgrenze erreicht.

wurde das Magnesium unter den bekannten Bedingungen zu fällen versucht: (15 ccm 1 f. Norm. NH_3 und 30 ccm $^1/_2$ f. Norm. Na_2HPO_4). Auffallender Weise blieb die Lösung im Gegensatz zu den früher gemachten Beobachtungen nach dem Phosphatzusatz vollständig klar[1]). Auch fiel der Niederschlag nach Zusatz von Ammoniak nur langsam aus, eine Bestätigung der schon wiederholt bekannt gegebenen Eigentümlichkeit des Ammoniumoxalats, die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat zu verzögern. Durch Reiben an den Glaswänden wurde dieselbe sehr beschleunigt.

Nach 24 Stunden habe ich filtriet. Doch zeigten sich nach weiteren 24 Stunden in den Filtraten ganz bedeutende Niederschläge, die ungefähr proportional mit der Konzentration des bei der Fällung des Magnesiums gegenwärtigen Ammoniumoxalatgehaltes zunahmen. Daraus geht also hervor, daß das Magnesium um so langsamer ausfällt, je mehr Ammoniumoxalat zugegen ist.

Mit vorstehenden Versuchen ist also bewiesen, daß 15 ccm 1 f. Norm. Ammoniak und 30 ccm $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphat zur quantitativen Fällung des Magnesiums bei Gegenwart größerer Mengen von Ammoniumoxalat nicht ausreichen.

2. Um festzustellen, ob zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums die Konzentration von Ammoniak oder von Natriumphosphat oder von beiden zugleich gesteigert werden muß, verfuhr ich in folgender Weise:

Zu drei klaren Filtraten (die Fällung wurde unter den bekannten Bedingungen vorgenommen bei $^6/_{10}$ Norm. Ammoniumoxalat) setzte ich:

1. eine geringe Menge von Natriumphosphat Es war nach 1 Stunde kein Niederschlag bemerkbar.

2. Einen Ueberschuß von Ammoniak. Es trat langsam eine Fällung ein.

3. Einen geringen Ueberschuß von Natriumphos-

---

[1]) Das Hinzufügen von Salzsäure zur Auflösung des Niederschlags von Magnesiumphosphat war in diesem Falle überflüssig.

phat und eine größere Menge von Ammoniak. Sofort fiel ein starker Niederschlag aus.

Es ist also zur quantitativen Fällung des Magnesiums bei Gegenwart von Ammoniumoxalat ein geringerer Ueberschuß von Natriumphosphat, jedoch eine größere Menge von Ammoniak erforderlich.

Diese qualitativen Beobachtungen waren nun nach der quantitativen Seite hin etwas weiter zu verfolgen. In zwei Proben wurde daher:

3. Das Magnesium bei einer Konzentration von $^6/_{10}$ Norm. Ammoniumoxalat unter Zusatz von 40 ccm $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphat und von 50 ccm 1 f. Norm. Ammoniak gefällt. Im ersteren Falle filtrierte ich schon nach 20 Minuten, im zweiten erst nach 24 Stunden. Jedoch in beiden Filtraten zeigten sich auf erneuten Zusatz von Ammoniak geringe Nachfällungen.

4. Es wurden statt 50 ccm 1 f. Norm. Ammoniak 50 ccm 5,45 f. Norm. NH_3 zur Fällung des Magnesiums zugesetzt und wiederum bei der einen Probe nach 20 Minuten, bei der andern nach 24 Stunden filtriert. In keinem Falle traten in den Filtraten nach erneutem Zusatz der Fällungsreagentien Nachfällungen auf.

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich also, daß bei Gegenwart größerer Mengen von Ammoniumoxalat ein bedeutender Ueberschuß von Ammoniak zur quantitativen Fällung des Magnesiums verwendet werden muß, daß es jedoch vollständig gleichgültig ist, ob man nach kurzer Zeit (nach Absitzen des Niederschlags) oder nach 24 Stunden filtriert.

b. Quantitative Bestimmung des Magnesiums bei Gegenwart von Ammoniumoxalat.

Nachdem ich nun die Bedingungen ermittelt hatte, unter denen das Magnesium in dem gegebenen Falle vollständig gefällt wird, führte ich die in nachstehender Tabelle angegebenen, quantitativen Bestimmungen aus.

Zur Fällung des Magnesiums wurden immer 40 ccm $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphat und 50 ccm 5,5 f. Norm. Ammoniak verwendet.

Bei der Abscheidung des Magnesiums waren daher konstant:

1. Fällungsvolumen V = 100 ccm
2. Magnesiumchloridkonzentration = $\frac{n}{10}$
3. Natriumphosphatzusatz = 40 ccm $\frac{n}{2}$
4. Ammoniakzusatz = 50 ccm 5,5 n.
5. Zeit, nach der filtriert wurde = 20 Minuten.

Variiert wurden die Ammoniumoxalatzuschläge. (7,1 g Ammoniumoxalat pro 100 ccm = Norm. Konz.)

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	Ammoniumoxalat-Zuschlag g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
			Berechnet	Gefunden	Reduziert auf 10 ccm Norm.-Lösung i = 1	in mg	in %
203	10,443	$^5/_{10} \times 7{,}1$	0,5527	0,5856	0,5898	+ 33,1	+ 6,0
204	10,451		0,5532	0,5866	0,5903	+ 33,6	+ 6,1
205	10,427	$^6/_{10} \times 7{,}1$	0,5519	0,5820	0,5869	+ 30,2	+ 5,5
206	10,438		0,5525	0,5809	0,5853	+ 28,6	+ 5,2
207	10,435	$^7/_{10} \times 7{,}1$	0,5523	0,5834	0,5880	+ 31,3	+ 5,6
208	10,416		0,5514	0,5792	0,5847	+ 28,0	+ 5,1
209	10,428	$^8/_{10}$*) $\times 7{,}1$	0,5520	0,5737	0,5786	+ 21,9	+ 3,9
210	10,419		0,5515	0,5725	0,5780	+ 21,3	+ 3,8

Aus der ganzen Versuchsreihe ist nur das eine ersichtlich, daß Ammoniumoxalat, ebenso wie Ammonchlorid, bei der Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat zu hohe Werte verursacht. Es bildet sich hier offenbar auch das Monomagnesiumammoniumphosphat in größerer Menge, das beim Glühen zu hohe Resultate liefert.

Merkwürdig ist, daß bei Versuch 209 und 210, also bei einer fast gesättigten Ammoniumoxalatlösung, die prozentuale Zunahme nicht so hoch war wie bei den andern Versuchen.

Allein auch dieser Fehler war so bedeutend, daß er in der praktischen Analyse auf keinen Fall vernachlässigt werden darf.

*) Sättigungsgrenze = 0,86 Norm.

Will man daher bei Anwesenheit größerer Mengen von Oxalaten annähernd richtige Resultate erhalten, so ist eine zwei- bis dreimalige Fällung des Magnesiums unbedingt erforderlich.

Zur genauen quantitativen Bestimmung desselben ist es jedoch durchaus notwendig, durch Glühen das Ammoniumoxalat zu beseitigen. Dabei ist es von Vorteil, um durch das lästige Emporkriechen der Ammonsalze keinen Verlust zu erleiden, in einer größerern Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene einzudampfen und dann erst den trockenen Rückstand zum Glühen in eine Platinschale zu bringen. Es läßt sich dies praktich sehr leicht ausführen.

Bei zwei Versuchen wurden die vorhandenen Ammonsalze ($^1/_{10}$ Norm. Ammoniumchlorid und $^7/_{10}$ Norm. Ammoniumoxalat) durch Glühen vertrieben. Sie ergaben, wie zu erwarten war, folgende sehr befriedigende Resultate:

Nr.	$MgCl_2$-Lösung angewandt in g	$Mg_2P_2O_7$ in g			Differenz gegen den Normalwert 0,5567	
		Berechnet	Gefunden	Reduz. auf 10 ccm Norm. Lösung i = 1	in mg	in %
211	10,435	0,5523	0,5520	0,5564	— 0,3	— 0,02
212	10,451	0,5532	0,5531	0,5566	— 0,1	— 0,01

VIII. Folgerungen für die analytische Praxis.

Da es nach den bisher gemachten Beobachtungen nicht möglich ist, für die Abscheidung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat eine Methode anzugeben, die unter allen Umständen gleichmäßig anwendbar wäre, so erweist es sich als notwendig, für die Behandlung jedes einzelnen Falles das geeignetste Verfahren anzugeben.

Es kommen hiebei je nach den gegebenen Bedingungen im wesentlichen folgende 3 Fälle in Betracht:

1. Fällung einer reinen, neutralen Magnesiumsalzlösung,

2. Fällung bei Gegenwart von Ammonsalzen und zwar:

a) Von Ammonsalzen anorganischer Säuren[1]),

b) Von Ammoniumoxalat.

3. Fällung bei Gegenwart von Alkalisalzen.

ad 1. Soll das Magnesium aus neutraler Salzlösung[2]) abgeschieden werden, so können mit gleichem Vorteil die Methoden nach Gooch und Austin oder nach Neubauer zur Anwendung kommen.

Im ersten Falle verfährt man in der Weise, daß man der Magnesiumsalzlösung überschüssige[3]), $^1/_2$ f. Norm. Phosphorsalzlösung zusetzt[4]), umrührt und einige Minuten stehen läßt, bis sich der gebildete Niederschlag abgesetzt hat. Darauf fällt man den Rest des Magnesiums, indem man tropfenweise, sodaß man die Tropfen noch bequem zählen kann, 1 f. Norm. Ammoniaklösung unter Umrühren zugibt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht und hierauf noch das Doppelte der verbrauchten Menge hinzufügt. Hat sich der Niederschlag vollends abgesetzt, was längstens nach 10 bis 15 Minuten geschehen ist, so prüft man noch mit einigen Tropfen Phosphorsalz auf vollständige Fällung, filtriert[5]) und wäscht den Niederschlag mit 1 f. Norm. Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion

---

[1]) In vorliegender Arbeit wurde nur Rücksicht auf Chlorammonium genommen. Es besteht aber kein Grund, daran zu zweifeln, daß Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat in gleicher Weise wirken, da nur die Gegenwart der NH_4-Jonen den Reaktionsverlauf beeinflussen.

[2]) Saure Lösungen werden nicht neutralisiert, sondern abgedampft und der Rückstand mit Wasser, bei Chloridlösungen mit Rücksicht auf etwa gebildete, basische Salze mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen.

[3]) Ist der Magnesiumgehalt annähernd bekannt, so genügt das $1^1/_2$fache der erforderlichen Menge.

[4]) Es ist gleichgültig, ob dies rasch oder langsam erfolgt.

[5]) Ein nachträgliches Versetzen mit stärkerem Ammoniak oder ein längeres Stehenlassen ist in diesem Falle vollständig überflüssig, da alles Magnesium bei Abwesenheit von Ammonsalzen sofort ausfällt.

aus. Hierauf wird er getrocknet, in einen Porzellan- oder Platintiegel gebracht, dann über dem Bunsenbrenner während 5 Minuten langsam erhitzt und schließlich vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht, die bei den von mir angewandten Mengen nach längstens einer halben Stunde eintrat.

Verfährt man nach Neubauer, so vermischt man das Magnesiumsalz mit überschüssiger[1]) Natriumphosphatlösung, fügt vorsichtig Salzsäure hinzu, bis der entstandene Niederschlag von Dimagnesiumhydrophosphat gerade gelöst ist und fällt dann das Magnesium, indem man tropfenweise, sodaß man die Tropfen noch bequem zählen kann, 1 f. Norm. Ammoniak unter Umrühren zugibt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Hierauf fügt man noch das Doppelte der verbrauchten Ammoniakmenge hinzu. Nach 15 Minuten wird filtriert und im übrigen wie bei der Gooch'schen Fällung verfahren[2]).

Beide erwähnte Fällungsmethoden liefern unter der Voraussetzung, daß Ammonsalze abwesend sind, durchaus zuverlässige Resultate. Ein Vorteil des Gooch-Austin'schen Verfahrens besteht in der etwas einfacheren Ausführbarkeit desselben, ferner darin, daß man bezügl. des Tempos bei der Nachfällung mit Ammoniak weniger vorsichtig zu sein braucht, da ja bereits vorher ein großer Teil des Magnesiums als normal zusammengesetztes Salz durch Phosphorsalz abgeschieden wurde und der nachteilige Einfluß zu rascher Ammoniakzugabe nur mehr bei dem nachträglich ausfallenden Rest seine Wirkung äußern kann. Diesen Vorteilen steht als Nachteil die Beschaffenheit des Niederschlags gegenüber, der ziemlich feinkrystallinisch und etwas langsamer filtrierbar ist; auch zeigen die Waschwässer in der Regel merkliche Trübungen. Das Neubauer'sche Verfahren liefert dagegen einen weniger feinkrystallinischen, sehr leicht filtrierbaren Niederschlag; die

[1]) Ist der Magnesiumgehalt annähernd bekannt, so genügt das 1½fache der erforderlichen Menge.

[2]) Auch hier ist ein stärkerer Ammoniakzusatz oder ein längeres Stehenbleiben überflüssig.

Trübungen in den Waschwässern sind sehr schwach und wohl in den meisten Fällen überhaupt zu vernachlässigen; dagegen äußert sich die Wirkung eines zu raschen Ammoniakzusatzes bereits von Beginn der Fällung an, sodaß Fehler dieser Herkunft am Resultat deutlicher zum Vorschein kommen. Arbeitet man mit zu stark verdünnten Lösungen, so braucht man bei Anwesenheit größerer Magnesiummengen zum Auflösen des zuerst gefällten Dimagnesiumhydrophosphats leicht etwas mehr Säure und hat dabei zu gewärtigen, die Fällung bei Gegenwart einer Ammonsalzmenge ausführen zu müssen, die bereits das Resultat erhöhen könnte.

ad 2. Soll eine Magnesiabestimmung bei Gegenwart von Ammonsalzen anorganischer Säuren ausgeführt werden, so empfiehlt sich im allgemeinen diese durch Glühen zu vertreiben und in der wässerigen oder nur schwach sauren Lösung des Glührückstandes die Fällung nach Gooch-Austin oder Neubauer auszuführen.

Ist die Menge der vorhandenen Ammonsalze bekannt[1]), so läßt sich die Verflüchtigung derselben dadurch umgehen, daß man die Lösung, falls dies nicht schon der Fall sein sollte, durch Verdünnen oder Konzentrieren, bezw. Auflösen von Chlorammonium bezügl. des Ammonsalzgehaltes auf $^1/_{10}$ f. Norm. Konzentration bringt und dann überschüssige[2]), $^1/_2$ f. Norm. ammoniakalische Natriumphosphatlösung, die soviel Ammoniak enthält, als der dritten Valenz des Phosphorsäure-Jons entspricht, tropfenweise unter Umrühren zur Magnesiumlösung gibt. Nach 5 Minuten setzt man der Lösung $^1/_3$ des Volumens 5,6 f. Norm. (= 10%iges) Ammoniak auf einen Guß zu, um Nachfällungen vorzubeugen, bezw. die letzten Magnesiareste abzuscheiden.

Bei geringerem Anspruch an die Genauigkeit oder

[1]) Man kann dies leicht dadurch erreichen, daß man während der Analyse über die angewandten, ammoniakalischen Reagentien Rechnung führt.

[2]) Ist der Magnesiumgehalt annähernd bekannt, so genügt das $1^1/_2$fache der erforderlichen Menge.

im Falle der Bestimmung kleiner Magnesiummengen kann man bei Gegenwart von Chlorammonium auch direkt Magnesiafällungen ausführen, wenn auch die Konzentration des NH_4Cl nicht bekannt ist. Die Fehler bewegen sich in diesem Falle höchstens zwischen —0,8 und +0,6% (S. Tabelle pag. 37).

Bei Gegenwart von Ammoniumoxalat ist es unbedingt erforderlich, sofern es sich nicht um die Bestimmung sehr kleiner Magnesiummengen handelt, dasselbe zu vertreiben und dann nach Gooch und Austin oder Neubauer zu fällen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch einmal hervorheben, daß das alte Berzelius'sche Verfahren (Abscheidung des Magnesiums durch Zusatz von Natriumphosphat zur ammoniakalischen, Ammonsalz enthaltenden Magnesiumsalzlösung), das noch vielfach zur Anwendung kommt, weniger zu empfehlen ist. Die Resultate sind zwar bei Gegenwart geringer Ammonsalzmengen befriedigend, bei steigendem Chlorammoniumgehalt jedoch gegenüber allen übrigen Fällungsmethoden ungenauer. Auch ist der Niederschlag außerordentlich feinkrystallinisch, filtriert selbst nach längerem Stehen langsam, und die Waschwässer sind auffallend trüb, wie es bei keiner andern Fällungsweise der Fall ist.

ad 3. Bei Gegenwart von Alkalisalzen, namentlich von Kalisalzen, ist zur Gewinnung richtiger Resultate eine zwei- bis dreimalige Fällung des Magnesiums notwendig. Sind nur Kalisalze in Lösung, so verfährt man praktisch in der Weise, daß man bei der ersten Fällung (nachdem man die Lösung mit überschüssiger $^1/_2$ f. Norm. Natriumphosphatlösung versetzt und den Niederschlag von Dimagnesiumhydrophosphat durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung gebracht hat) $^1/_3$ des Volumens 2 f. Norm. Ammoniak auf einen Guß zur Lösung gibt. Die zweite, bezw. zweite und dritte Fällung wird nach Neubauer ausgeführt, wobei man aber jeweils nach dem Abgießen der darüberstehenden Flüssigkeit durch erneuten Zusatz von Phosphatlösung Sorge zu tragen hat, daß die Fällung bei Gegenwart überschüssiger Phosphorsäure

stattfindet, um die Bildung von Trimagnesiumphosphat zu verhindern.

Sind nur Natriumsalze in Lösung, so werden die doppelten Fällungen nur nach Neubauer ausgeführt. Zugeben des Ammoniaks auf einen Guß ist nach den pag. 87 angeführten Gründen zu unterlassen. (Bildung von Monomagnesiumammoniumphosphat).

III. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Den vorliegenden Untersuchungen lag die Absicht zu Grunde, die für die quantitative Bestimmung des Magnesiums erforderlichen, analytischen Daten in möglichster Vollständigkeit zu liefern. Der zur Erreichung dieses Ziels eingeschlagene Weg führte zu einer systematisch angelegten Revision des namentlich von Neubauer mitgeteilten, experimentellen Materials, sowie der von ihm daraus gezogenen Schlüsse und bildet zum Teil eine Fortsetzung der im hiesigen Laboratorium von H. Nerl und C. Wittmann in der gleichen Richtung unternommenen Versuche.

Nach den in dem Kapitel: „Folgerungen für die analytische Praxis" (pag. 93) niedergelegten Vorschriften, welche den für die Magnesiabestimmung wichtigsten, speziellen Fällen Rechnung tragen, glaube ich die von mir unternommene Aufgabe als gelöst betrachten zu können. Durch Befolgung der dort angegebenen Anweisung ist der Analytiker nun imstande, auch solche Fälle mit Erfolg zu behandeln, für die bisher die Bedingungen vollkommen unbekannt waren und die mit

Sicherheit zu falschen Resultaten führen mußten. So kennen wir jetzt z. B. die Ursache der bekannten Tatsache, daß Magnesiabestimmungen bei Gegenwart größerer Mengen von Alkali-, namentlich von Kaliumsalzen, oft auffallend schwankende Resultate liefern, ohne daß man sich bisher Rechenschaft über diese Erscheinung zu geben vermochte.

Der nachteilige Einfluß der Ammonsalze war bisher, sofern man sich nicht zur Verflüchtigung derselben entschließen konnte, nur durch die mit Substanzverlust verbundene Wiederholung der Fällung auszuschalten. Wie durch die Versuche 45—62 (pag. 37) erwiesen, läßt sich durch geeignete Wahl der Fällungsreagentien und entsprechende Regulierung der Ammonsalzkonzentration innerhalb ziemlich weiter Grenzen ein Zustand schaffen, bei dem ohne weiteres vollkommen richtige Resultate erhalten werden können.

Was die theoretische Seite der von mir unternommenen Aufgabe betrifft, so glaube ich durch zahlreiche Versuchsserien den exakten Nachweis geliefert zu haben, daß die zuerst von Neubauer beobachteten, bei Phosphorsäure- und Magnesiabestimmungen auftretenden Unregelmäßigkeiten ihre zwanglose, einheitliche Erklärung in dem gegenseitigen Konzentrationsverhältnis der reagierenden Stoffe finden, also in letzter Linie sich als eine Folgerung aus dem Gesetz der chemischen Massenwirkung erweisen. Daß hiebei die Gegenwart von Ammonsalzen als Ursache gewisser Begleiterscheinungen meist eine geradezu entscheidende Rolle spielt, ist darauf zurückzuführen, daß sich unter den gegebenen Verhältnissen die Bildung phosphorsäurereicherer, monomagnesiumammoniumphosphathaltiger Niederschläge nur bei Gegenwart und durch Vermittelung von NH_4-Jonen vollziehen kann, während das Auftreten magnesiumreicherer, trimagnesiumphosphathaltiger Niederschläge auf Mangel an NH_4-Jonen zurückgeführt werden muß. Hiebei ist noch zu betonen, daß zwischen der Wirkungsweise des freien Ammoniaks und jener der Ammonsalze ein spezifischer Unterschied, wie ihn insbesondere Neubauer annimmt, nirgends nachgewiesen

werden konnte. Es handelt sich lediglich um graduelle Unterschiede, die in der Verschiedenheit des Dissoziationsgrades zwischen Ammonsalz und freiem Ammoniak ihre hinreichende Erklärung finden.

Nachdem durch die Versuche 33—44 (pag. 33), 45—62 (pag. 37), 71—76 (pag. 44), 77—80 (pag. 46), 81—84 (pag. 47) die Unrichtigkeit, bezw. Unzulänglichkeit der zweiten und dritten Neubauer'schen These erwiesen war, lag es nahe, für die einschlägigen Beziehungen eine neue, den Tatsachen besser gerecht werdende Formulierung derselben zu suchen. In den von mir pag. 63 u. 64 aufgestellten Leitsätzen ist vor allem der aktiven Rolle der NH_4-Jonen, deren einheitlicher und stets im gleichen Sinne wirkender Einfluß sich bei sämtlichen Versuchsreihen verfolgen ließ, Rechnung getragen und die Wirkung des freien Ammoniaks, der Neubauer in seinen Thesen eine wichtige Bedeutung beimißt, ausgeschaltet.

Als Nebenresultat erwähne ich noch die Bestimmung der bisher unbekannten Dissoziationstemperatur des Magnesiumsulfats, sowie die Feststellung der näheren Bedingungen, die bei Magnesiumsulfatbestimmungen innezuhalten sind. [Siehe Anhang (pag. 101—109)].

Anhang.

Ueber die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat.

Leider finden sich in der Literatur keine präzisen Angaben über diese Bestimmungsform des Magnesiums. Treadwell[1]) gibt zu ihrer Ausführung folgende Anweisung: „Man versetzt die im Platintiegel abgewogene Substanz mit einem geringen Ueberschuß von konzentrierter Schwefelsäure, verdampft im Wasserbad soweit als möglich und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen des schrägliegenden Tiegels bis zur beginnenden Rotglut und wägt rasch nach dem Erkalten, weil das wasserfreie Magnesiumsulfat hykroskopisch ist."

Da es aber zur Einstellung meiner Magnesiumchloridlösung unbedingt erforderlich war, eine vollständig zuverlässige und exakte Bestimmung des Magnesiums in dieser Form auszuführen, so konnten mir diese allgemeinen Angaben nicht genügen. Ich versuchte daher die Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat an der Hand einer Reihe von Versuchen in eine bestimmtere Form zu bringen. Vor allem galt es festzustellen, bei welcher Temperatur Gewichtskonstanz erreicht werde, bezw. bei welcher Temperatur Dissoziation des Magnesiumsulfats eintrete.

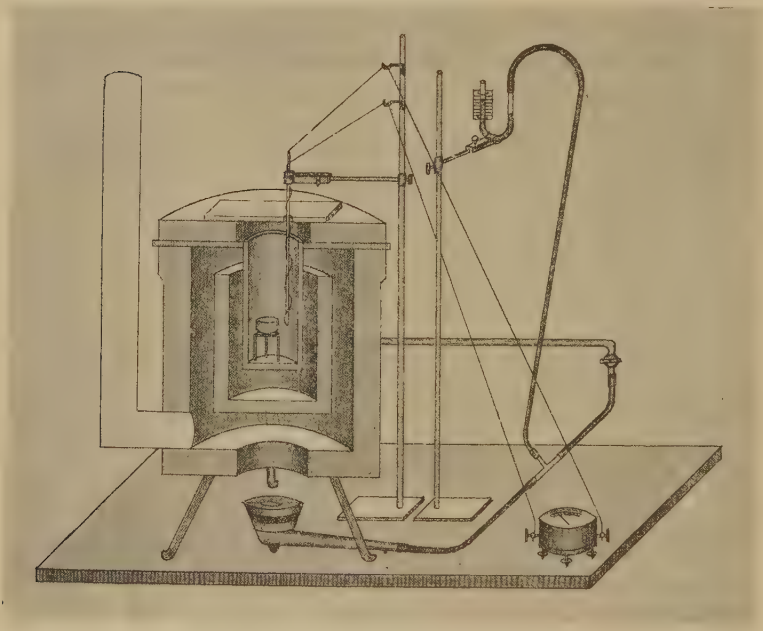
Zur Beantwortung dieser Frage benutzte ich einen für meine Zwecke aptierten Borchersofen. In demselben war es mir möglich, Temperaturen bis zu 950° zu erzielen. Durch Benützung eines Pyrometers nach Le Chatelier konnte ich eine Temperaturdifferenz bis zu 10° mit Sicherheit feststellen.

Der Borchersofen bestand im Wesentlichen aus einem starken Eisenblechcylinder, der mit Schamotte ausgeschlagen war. In der Mitte befand sich eine Porzellanmuffel, die zur Aufnahme der Substanz und

[1]) Quantitative Analyse II., S. 56, (1907).

des Pyrometers diente. Als Abschluß nach oben verwendete ich eine Asbestplatte. Der Ofen wurde mit Gas geheizt. Zur Regulierung des Gasdruckes und somit der Temperatur diente ein Wassermanometer, das sich in seiner Einfachheit und Billigkeit vorzüglich bewährt hat.

Beigegebener Querschnitt möge zur Erläuterung dienen.



Querschnitt durch den Borchers-Ofen.

---

1. Quantitative Bestimmung im Borchers-Ofen.

Es kam mir nun zunächst darauf an, festzustellen, bei welcher Temperatur Gewichtskonstanz eintrete. Ich verfuhr dabei in folgender Weise:

I. In einer Platinschale versetzte ich 10 ccm meiner annähernd 1 f. Norm. Magnesiumchloridlösung mit circa 20 Tropfen rückstandsfreier, konzentrierter Schwefel-

säure. Auf dem Wasserbad wurde dann sämtliche Salzsäure verjagt und auf dem Sandbade schließlich so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe sich mehr zeigten. Dies erforderte bei vollem Bunsenbrenner meistens eine Zeit von 1 bis 1 ½ Stunde.

Bei dem ersten Versuch wog Tiegel + Substanz nach Wegnahme von dem Sandbad = 33,4268 g.

Beim Erhitzen im Borchers-Ofen verfuhr ich bei diesem Versuch in der Weise, daß ich innerhalb einer halben Stunde die Temperatur stets um 50° steigerte, d. h. daß die gewünschte Temperatur am Schlusse der halben Stunde erreicht war. Die Substanz war also niemals längere Zeit einer konstanten Temperatur ausgesetzt.

Aus nachstehender Tabelle ist die Gewichtsabnahme bei den einzelnen Temperaturintervallen ersichtlich.

33,4268 g $MgSO_4$ + Platinschale wogen	Abnahme:
nach ½ Stunde bei 350° = 33,3597 g	67,1 mg
„ „ „ 400° = 33,3566 g	3,1 mg
„ „ „ 450° = 33,3559 g	0,7 mg
„ „ „ 500° = 33,3547 g	1,2 mg
„ „ „ 550° = 33,3539 g	0,8 mg
„ „ „ 600° = 33,3532 g	0,7 mg
„ „ „ 650° = 33,3527 g	0,5 mg
„ „ „ 700° = 33,3523 g	0,4 mg
„ „ „ 750° = 33,3520 g	0,3 mg
„ „ „ 800° = 33,3514 g	0,6 mg
„ „ „ 850° = 33,3472 g	4,2 mg
„ „ „ 900° = 33,3440 g	3,2 mg

Bis 400° ist also die größte Gewichtsabnahme bemerkbar. Es scheint daher schon die Hauptmenge der

überschüssigen Schwefelsäure bei dieser Temperatur zu entweichen. Bei stärkerem Erhitzen wird die Gewichtsabnahme immer geringer, erreicht bei 700° ein Minimum, nimmt dann bei höherer Temperatur wieder zu, um dann bei 850° schon ganz bedeutend zu werden.

Eine Gewichtskonstanz ist bei dieser Erhitzungsreihe nicht so deutlich bemerkbar. Dies kommt jedenfalls daher, weil das Magnesiumsulfat niemals längere Zeit einer bestimmten Temperatur ausgesetzt war. Die Verdampfung der Schwefelsäure schritt kontinuierlich fort, der Gleichgewichtszustand, der jedem einzelnen Temperaturgrad entsprechen mußte, konnte sich daher nicht so scharf einstellen. Bei einem

II. Versuch setzte ich daher das Magnesiumsulfat immer $^1/_2$ Stunde einer bestimmten Temperatur aus.

Die Versuchsanordnung und -Durchführung war bis zum Verbringen in den Borchersofen genau dieselbe wie bei Versuch I.

Nach Wegnahme von dem Sandbad wog Platinschale + Magnesiumsulfat = 33,3770 g. Es waren folgende Gewichtsabnahmen zu verzeichnen:

33,3770 g $MgSO_4$ + Platinschale wogen		Abnahme:
nach $^1/_2$ Stunde bei 400°	= 33,3567 g	20,3 mg
„ „ „ 450°	= 33,3542 g	2,5 mg
„ „ „ 500°	= 33,3530 g	1,2 mg
„ „ „ 550°	= 33,3522 g	0,8 mg
„ „ „ 600°	= 33,3510 g	1,2 mg
„ „ „ 650°	= 33,3507 g	0,3 mg
„ „ „ 700°	= 33,3504 g	0,3 mg
„ „ „ 750°	= 33,3497 g	0,7 mg
„ „ „ 800°	= 33,3489 g	0,8 mg
„ „ „ 850°	= 33,3453 g	3,6 mg

Es traten jetzt die Gewichtsdifferenzen bei den einzelnen Temperaturgraden viel deutlicher hervor. Bei 650° bis 700° habe ich praktisch Gewichtskonstanz erzielt. Bei 850° ist aber schon eine lebhafte Dissoziation im Gange, was sowohl aus dieser wie aus der vorhergehenden Erhitzungsreihe hervorgeht. Die größte Menge der überschüssigen Schwefelsäure wird schon bei 400° abgegeben. Aber es müssen sich hartnäckig von dieser Temperatur ab noch geringe Mengen eines sauren Sulfats erhalten, die erst bei einer Temperatur von 600° ab vollständig in normales Sulfat übergeführt werden.

Nach allen meinen bisherigen Beobachtungen ist daher anzunehmen, daß eine Temperatur von 650—700° zu einer genauen Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat erforderlich ist.

Um dies einwandfrei nachzuweisen, löste ich dieselbe Substanzmenge, die bei Versuch II verwendet worden war, in der nämlichen Platinschale wieder auf. Dabei war es aber nicht möglich, mit Wasser die letzten Reste von Magnesiumsulfat in Lösung zu bringen, ein Beweis, daß sich bei der hohen Temperatur eine geringe Menge basisches Sulfat gebildet hatte. Es wurden dann zur vollständigen Lösung einige Tropfen Salzsäure zugegeben und schließlich auch etwas Schwefelsäure, um dieselben Bedingungen wie bei Versuch II herzustellen. Die Lösung wurde dann wieder auf dem Wasserbad eingedampft und auf dem Sandbad bis zum Verschwinden der Schwefelsäuredämpfe erhitzt.

Waren nun meine Beobachtungen richtig, so mußte ich bei diesem

III. Versuch bei einer Temperatur von 650—700° genau dasselbe Gewicht bekommen wie bei Versuch II.

Um gleichzeitig auch festzustellen, welchen Einfluß die Zeitdauer bei den verschiedenen Erhitzungsversuchen ausübt, wurde das Magnesiumsulfat statt einer halben Stunde jedesmal nur 10 Minuten der betreffenden Temperatur ausgesetzt.

Nach Wegnahme von dem Sandbad wog Magne-

siumsulfat + Platinschale = 33,3627 g, also wesentlich verschieden von Versuch II.

33,3627 g $MgSO_4$ + Platinschale wogen		Abnahme:
nach 10 Minuten bei	400° = 33,3592 g	3,5 mg
„ „ „	450° = 33,3558 g	3,4 mg
„ „ „	500° = 33,3538 g	2,0 mg
„ „ „	550° = 33,3523 g	1,5 mg
„ „ „	600° = 33,3513 g	1,0 mg
„ „ „	650° = 33,3506 g	0,7 mg
„ „ „	700° = 33,3505 g	0,1 mg
„ „ „	750° = 33,3501 g	0,4 mg
„ „ „	800° = 33,3496 g	0,5 mg
„ „ „	850° = 33,3484 g	1,2 mg
„ „ „	900° = 33,3422 g	6,2 mg

Die Werte bei den Temperaturen 650 und 700° stimmen also vollständig mit Versuch II überein (Vergl. pag. 104).

Ferner ist bemerkenswert, daß auch die Erhitzungsdauer auf die Sulfatbestimmung einen gewissen Einfluß ausübt. Während bei Versuch II Magnesiumsulfat + Platinschale nach Wegnahme von dem Sandbad 33,3770 g wogen, bei Versuch III aber nur 33,3627 g, so zeigte die Wage bei Versuch II (also nach halbstündigem Erhitzen) bei 400° doch nur ein Gewicht von 33,3567 g, während bei Versuch III bei derselben Temperatur noch ein Gewicht von 33,3592 g festgestellt wurde. Daraus geht also hervor, daß man auch bei niederer Temperatur, wenn man lange genug erhitzt, an den theoretischen Wert ziemlich herankommen kann. Die Gewichtsabnahme, die bei Versuch III bei einer Temperatur von 400° noch nicht so bedeutend war wie bei Versuch II,

wurde bei den höheren Temperaturen in größeren Sprüngen nachgeholt, sodaß bei 650° vollständige Uebereinstimmung mit den Gewichten zwischen beiden Versuchen bestand.

IV. Versuch: Das bei Versuch II und III verwendete Magnesiumsulfat wurde wiederum in Wasser unter Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure gelöst. Ich verfuhr dann genau so wie bei Versuch III. Nach Wegnahme von dem Sandbad setzte ich aber das Magnesiumsulfat sofort 20 Minuten lang einer Temperatur von 650° aus.

Die Gewichtsbestimmung ergab: 33,3506 g, also wiederum genau dasselbe Gewicht wie bei Versuch II und III. (Vergl. pag. 104 und 106).

Um festzustellen, ob durch längeres Erhitzen auf 650° eine bedeutende Gewichtsabnahme einträte, setzte in das Magnesiumsulfat wiederum 20 Minuten der betreffenden Temperatur aus.

Die Gewichtsabnahme betrug 0,1 mg. Was man also durch mehrstündiges Erhitzen bei niederer Temperatur nicht erreichen kann, vollzieht sich in 20 Minuten bei einer Temperatur von 650°.

Die am Anfang dieses Abschnitts gestellten Fragen glaube ich nun auf Grund der gemachten Beobachtungen in folgender Weise beantworten zu können:

1. Gewichtskonstanz wird bei einer Temperatur von 650 bis 700° erzielt.

2. Die Dissoziation beginnt schon bei 750°, bei 850° ist sie bereits in vollem Gange. (Bedeutende Gewichtsabnahme).

3. Wenn man das Magnesiumsulfat 20 Minuten lang der Temperatur von 650° aussetzt, so ist alle überschüssige Schwefelsäure verdampft. Es ist vorteilhaft, möglichst schnell diese Temperatur zu erreichen.

2. Versuche unter Anwendung des Bunsenbrenners.

Da man nicht immer einen Borchers-Ofen zur Verfügung hat, so versuchte ich durch Ermittelung bestimmter Bedingungen auch mit dem Bunsenbrenner eine genaue Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumsulfat durchzuführen.

Es wurde wieder dieselbe Substanzmenge wie bei Versuch II, III und IV des vorhergehenden Abschnitts verwendet.

Nachdem das Magnesiumsulfat gelöst und die überschüssige Schwefelsäure soweit als möglich auf dem Sandbad verdampft war, wurde die Substanz immer 5 Minuten lang über dem Bunsenbrenner erhitzt. Aus folgender Zusammenstellung ist die Versuchsanordnung und die damit verbundene Gewichtsabnahme ersichtlich:

1. Flammenhöhe 7 cm. Unter Fächeln erhitzt. Tiegelboden noch nicht rotglühend. Gewicht = 33,3516 g

0,7 mg Abnahme

2. Flammenhöhe 7 cm. Ohne Fächeln erhitzt. Kaum merkliche Rotglut des Tiegels. Gewicht = 33,3509 g

0,1 mg Abnahme

3. Flammenhöhe 8 cm. Ohne Fächeln erhitzt. Tiegelboden dunkel rotglühend. Gewicht = 33,3508 g

0,3 mg Abnahme

4. Flammenhöhe 9 cm. Tiegelboden etwas heller rotglühend. Gewicht = 33,3505 g [1])

0,2 mg Abnahme

5. Flammenhöhe 10 cm. Tiegelboden ziemlich stark rotglühend. Gewicht = 33,3502 g

0,1 mg Abnahme

6. Flammenhöhe 11 cm. Tiegelboden stark rotglühend. Gewicht = 33,3501 g

1,1 mg Abnahme

7. Flammenhöhe 12 cm. Gewicht = 33,3490 g

---

[1]) Vergl. pag. 104 und 106.

Bei den Erhitzungsversuchen 1—5 betrug der Abstand des Tiegelbodens von dem oberen Rand des Bunsenbrenners 3 cm, bei Versuch 6 und 7 = 4,5 cm.

Uebereinstimmung mit den früheren Erhitzungsversuchen wurde bei Nr. 4 erzielt. Flammenhöhe = 9 cm.

Man sieht auch aus dieser Versuchsreihe, daß der theoretisch genaue Wert innerhalb enger Grenzen liegt. Um ein richtiges Resultat zu erhalten, darf bei einem 5 Minuten langen Erhitzen über dem Bunsenbrenner die Flammenhöhe nicht weniger als 8 cm und nicht mehr als 11 cm betragen. Der Tiegelboden soll schwach rotglühend sein. Bei 12 cm Flammenhöhe tritt nach 5 Minuten langem Erhitzen schon Zersetzung ein.

Als Kontrollversuch zur vorstehenden Erhitzungsreihe wurde dieselbe Substanzmenge, wie schon öfters beschrieben, gelöst und nach dem Abdampfen der Schwefelsäure auf dem Sandbad sofort 5 Minuten lang über einer 9 cm hohen Flamme erhitzt.

Das Gewicht betrug 33,3507 g, stimmte also vollständig mit den früheren Versuchen überein. (Vergl. pag. 104 und 106).

Auf Grund der ermittelten Daten ist es nun möglich, eine gegebene Magnesiamenge durch Ueberführung in -Sulfat quantitativ genau zu bestimmen.